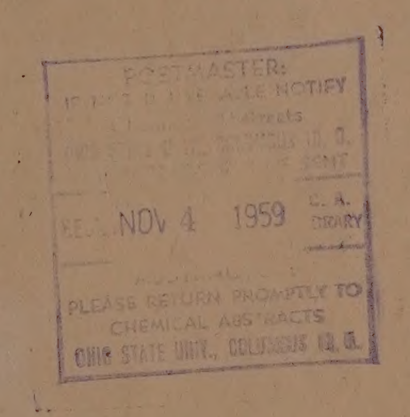
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,
Otdel. Khim. Nauk
1959, No 9

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК





9

СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1959

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ, К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон: В 5-00-11 доб. 15

Технический редактор ***Т. А. Михайлова***

Т-08691 Подписано к печати 17/IX 1959 г. Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 5 3/4
Печ. л. 15,75 Уч.-изд. л. 17,7 Тираж 3225 экз. Заказ 2082

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

С. З. МАКАРОВ и А. А. ВАХРУШЕВ

СИСТЕМА ХЛОРИСТЫЙ ХРОМИЛ — ХРОМОВЫЙ АНГИДРИД И ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМОВОГО АНГИДРИДА ВЫСШЕЙ ЧИСТОТЫ

Проведение работы по изучению растворимости хромового ангидрида в хлористом хромиле имеет целью не только подтверждение предварительных опытов, сделанных нами и применение CrO_2Cl_2 как инертного растворителя для CrO_3, но также и подтверждение отсутствия химизма между компонентами в системе в широком интервале температур. В литературе отсутствуют данные по изучению системы CrO_2Cl_2— CrO_3, если не считать неудавшейся попытки Герфельда [1] получить ангидрид $Cr_2O_5Cl_2$ хлорхромовой кислоты $HOCrO_2Cl$. Вопросом получения хромового ангидрида интересовался ряд исследователей: Тищенко и Смирнов [2], Раковский [3], которые в целях получения CrO_3 высокой чистоты отмывали сырой хромовый ангидрид азотной кислотой. Эти работы позволили получить достаточно чистый CrO_3, но не решили вопроса получения CrO_3 высшей чистоты, так как это можно было сделать только подобрав инертный растворитель и найти условия перекристаллизации хромового ангидрида. Проведенные нами работы позволили решить эти вопросы и получить CrO_3 высшей чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика исследования. Изучение растворимости хромового ангидрида в хлористом хромиле для различных температурных областей требует различной аппаратуры и приспособлений, вытекающих из свойств исследуемых веществ. Температура —72° поддерживалась сухим льдом. В интервале температур от —20 до +20° изучение растворимости проводилось в обычно применяемых сосудах для изучения растворимости солей. В качестве запорной жидкости применялась концентрированная серная кислота. Термостатирование производилось в сосуде Дьюара емкостью в 10 л. Температура 0° поддерживалась чистым льдом с водой, в интервале температур от 0° до —20° — охлаждающей смесью льда и солей. Для поддержания постоянной температуры от 0 до 20° сосуд Дьюара заполнялся водой, имеющей нужную температуру, которая удерживалась достаточно постоянной в период времени, необходимого до установления равновесия.

Для изучения растворимости CrO_3 в CrO_2Cl_2 в интервале температур от 25 до 75° использовался водяной термостат с электрическим подогревателем и толуоловым терморегулятором. Смесь хлористого хромила с избытком хромового ангидрида помещалась в стеклянную ампулу специально подобранной формы. Запаянная ампула, содержащая смесь исследуемых веществ, помещалась в водяной термостат. Перемешивание содержимого в ампуле производилось при помощи специально изготовленной «трясучки» с горизонтальным ходом. Для изучения растворимости при температурах 100° и выше применялся воздушный термостат с контактным регулирующим термометром.

Таблица

Температура опытов в °C	Номер опыта	Время: часы	Время: мин.	Содержание в %: CrO_3	Содержание в %: CrO_2Cl_2
—72±2,0	1	24	—	1,18	99,61
	2	36	—	2,16	98,03
	3	42	—	2,75	97,38
	4	48	—	2,78	97,44
	5	72	—	2,63	97,94
—20±0,5	1	5	—	6,34	94,02
	2	7	—	6,72	94,48
	3	10	—	7,02	93,78
	4	13	—	8,96	91,65
	5	15	—	8,87	91,71
—10±0,5	1	4	—	8,20	91,98
	2	6	—	9,00	91,55
	3	8	—	10,38	90,35
	4	10	—	11,15	89,38
	5	12	—	11,40	89,09
0°±0,2	1	2	—	7,61	93,04
	2	5	—	11,13	89,23
	3	6	—	12,05	88,15
	4	7	—	13,29	87,16
	5	10	—	13,16	87,09
10±0,2	1	2	—	10,80	89,74
	2	3	—	12,06	88,30
	3	4	—	13,27	86,67
	4	5	—	13,69	86,08
	5	6	—	13,81	86,24
15±0,2	1	1	—	8,83	92,08
	2	2	—	12,06	88,38
	3	3	—	13,30	87,34
	4	4	—	14,75	86,02
	5	6	—	14,66	86,15
25±0,1	1	1	—	13,23	87,40
	2	2	30	16,75	83,80
	3	3	30	17,41	83,07
	4	4	—	17,52	83,16
	5	5	—	17,38	83,49
50+0,1	1	—	30	18,56	81,60
	2	1	—	22,12	78,00
	3	2	—	24,33	76,25
	4	2	30	25,26	75,21
	5	4	—	25,34	74,96
75±0,1	1	—	30	28,39	71,28
	2	1	—	31,00	69,73
	3	1	30	31,84	68,66
	4	2	—	32,35	67,67
	5	3	—	32,28	67,59
100±0,1	1	—	30	39,18	60,53
	2	1	—	42,73	57,12
	3	1	20	44,26	55,76
	4	2	—	44,31	55,81
120±0,1	1	—	30	47,06	53,20
	2	—	40	48,23	51,38
	3	1	—	52,40	47,70
	4	2	—	52,36	47,64
150±0,1	1	—	10	56,36	43,12
	2	—	30	66,00	33,07
	3	1	—	65,96	34,21
180±0,1	1	—	5	76,46	23,28
	2	—	15	82,88	18,05
	3	—	30	82,96	18,66

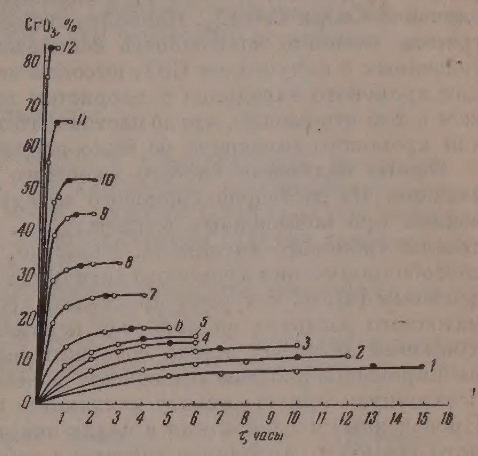
Примечание: Подчеркнутые цифры относятся к данным установления равновесия.

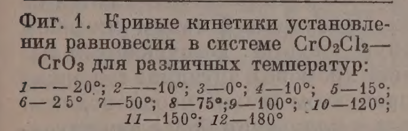
Примененная конструкция изогнутых стеклянных ампул, после полного отстаивания при постоянной температуре, позволяла в определенный момент отделить жидкую фазу и остаток жидкой фазы с избыточным хромовым ангидридом. В большинстве случаев представлялось возможным взятие проб жидкой фазы и остатка осуществлять пипеткой с насадкой из пористого стекла. Отобранные пробы вводились в тарированные колбочки со щелочью с целью перевода взятых проб в нелетучие соединения: хлориды и хроматы.

Химический анализ производился на содержание хлора в виде $AgCl$ весовым методом. Хром определялся обратным титрованием перманганатом калия, введенного в избытке титрованного раствора $FeSO_4$ после предварительного подкисления пробы серной кислотой. По хлору рассчитывалось общее содержание CrO_2Cl_2, а по разности связанного в CrO_2Cl_2 хрома и общего содержания его — количество CrO_3.

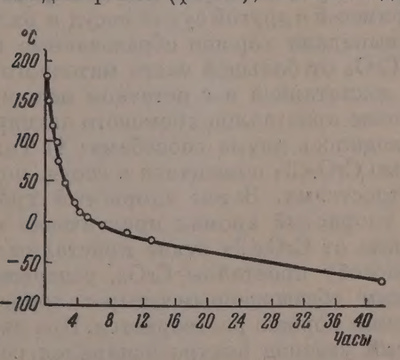
Система CrO_2Cl_2 — CrO_3. Для каждой заданной температуры предварительно определялось время установления равновесия по постоянству состава жидкой фазы. Эти данные сведены в таблицу.

По данным таблицы построены кривые кинетики установления равновесия в системе CrO_2Cl_2— CrO_3 для различных температур (фиг. 1). Диаграмма показывает, что при низких температурах пологий ход кинетических кривых связан с длительным временем достижения состояния насыщения хлористого хромила хромовым ангидридом. С повышением температуры кривые становятся более крутыми, образование горизонтальной ветви определяется через все более краткие промежутки времени и соответственно сокращается время установления равновесия. Зависимость времени установления такого равновесия от температуры отчетливо вырисовывается на диаграмме (фиг. 2), имеющей гиперболический вид.

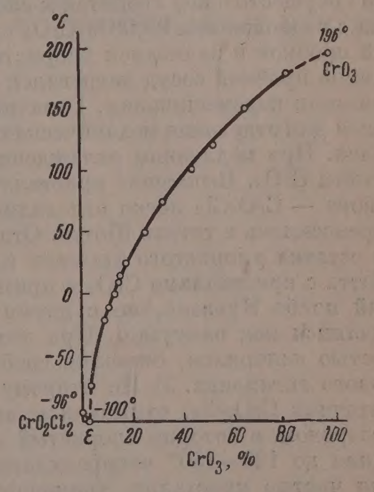



Фиг. 1. Кривые кинетики установления равновесия в системе CrO_2Cl_2—CrO_3 для различных температур:
1— —20°; *2*— —10°; *3*—0°; *4*—10°; *5*—15°; *6*—25° *7*—50°; *8*—75°; *9*—100°; *10*—120°; *11*—150°; *12*—180°

Полученные данные таблицы и диаграммы фиг. 1 и 2 являются основным материалом для построения диаграммы системы CrO_2Cl_2—CrO_3 в состоянии равновесия в температурных пределах от —100 до +196°, т. е. температур плавления хлористого хромила и хромового ангидрида (фиг. 3). В полученной диаграмме (фиг. 3), типичной для простых систем с эвтектикой, вся правая ветвь, отвечающая кристаллизации твердой фазы хромового ангидрида, практически составляет всю диаграмму. Эвтектика системы (*E*) CrO_2Cl_2—CrO_3 лежит примерно при температуре около —100° при концентрации не более 2,5% CrO_3.



Фиг. 2. Диаграмма зависимости установления времени равновесия в системе CrO_2Cl_2—CrO_3 от температуры



Фиг. 3. Двойная система CrO_2Cl_2—CrO_3

Изменение растворимости CrO_3 в CrO_2Cl_2 закономерно и наличие только ветви CrO_3 и весьма небольшой ветви CrO_2Cl_2 показывает на отсутствие химических соединений CrO_2Cl_2 и CrO_3 в указанном температурном интервале. Наличие ветви растворимости CrO_3 в системе CrO_2Cl_2— CrO_3 также опровергает имевшиеся ранее данные в литературе (Герфельд и др.) об образовании такого, например, соединения $Cr_2O_5Cl_2$ как продукта присоединения CrO_3 к CrO_2Cl_2. Наиболее существенным выводом из данной диаграммы является возможность использования ее для решения вопросов, связанных с получением CrO_3 высокой чистоты методом перекристаллизации хромового ангидрида в хлористом хромиле. Вывод этот особенно важен в том отношении, что до настоящего времени инертных растворителей для хромового ангидрида не было найдено.

Опыты получения чистого хромового ангидрида методом перекристаллизации. Из растворов хромового ангидрида в хлористом хромиле, полученных при повышенных температурах, при охлаждении выпадают кристаллы хромового ангидрида. Известно, что одним из распространенных способов получения хромового ангидрида является способ, описанный Менделеевым [4], по которому кристаллы хромового ангидрида отделяются от маточного раствора на пористой керамике. Полученный таким способом хромовый ангидрид всегда содержит серную кислоту. Выпускаемый нашей промышленностью химических реактивов хромовый ангидрид содержит остаточную серную кислоту и является продуктом весьма неоднородным. Проведенные исследования в целях очистки и получения более качественного хромового ангидрида связаны с работами Тищенко и Смирнова [2] и Раковского [3], которые послужили основой разработанного Институтом чистых химических реактивов (ИРЕА) метода получения хромового ангидрида высокой чистоты. Метод сводился к отмывке абсорбированной серной кислоты крепкой азотной кислотой, удаляемой при последующей сушке.

Наш метод [5] получения чистого хромового ангидрида основан на перекристаллизации технического продукта в хлористом хромиле. Практическое осуществление сводится к следующему: технический хромовый ангидрид с содержанием 95,08% CrO_3 помещался в стеклянный сосуд с притертой пробкой и заливался хлористым хромилом. Плотно закрытый шлифованной пробкой сосуд нагревался до 90—100° в течение 30 мин. при периодическом перемешивании. Горячий раствор декантировался или фильтровался для отделения механических примесей в другой сухой сосуд и охлаждался. При медленном охлаждении выпадали хорошо образованные кристаллы CrO_3. Выпавшие кристаллы CrO_3 от большей части маточного раствора — CrO_2Cl_2 легко отделялись декантацией и с остатком маточника переносились в тигель Шотта. Отделение кристаллов хромового ангидрида от остатка хлористого хромила проводилось двумя способами: 1) Тигель Шотта с кристаллами CrO_3 и примесью CrO_2Cl_2 помещался в сосуд, подобный колбе Бунзена, но с двумя отростками. Затем хлористый хромил удалялся под вакуумом. При этом хлористый хромил практически полностью испарялся, оставляя свободные от CrO_2Cl_2 сухие кристаллы хромового ангидрида. 2) По второму способу кристаллы CrO_3, содержащие маточник CrO_2Cl_2, отмывались чистым обезвоженным четыреххлористым углеродом, в котором хлористый хромил хорошо растворяется. При нагревании до 120—150° четыреххлористый углерод быстро испарялся, оставляя чистые кристаллы хромового ангидрида.

В обоих случаях хромовый ангидрид получается в хорошо образованных кристаллах высокой степени чистоты. Химический анализ очищенных такими способами нескольких партий показал содержание до 99,93% CrO_3. Полученный хромовый ангидрид отличается большей устойчивостью на воздухе, меньшей гигроскопичностью и не содержит аналитически определяемых следов серной кислоты. Перекристаллизованный из хлористого хромила хромовый ангидрид заметно отличается и по цвету от известных препаратов CrO_3 и от препарата фирмы Кальбаум. Полученный нами пре-

парат имеет оранжево-желтый цвет в то время как наиболее чистый препарат Кальбаума имеет малиновый или даже слегка фиолетово-красный цвет, обусловленный небольшим содержанием химически связанной воды. Если же полученный нами перекристаллизацией хромовый ангидрид смочить незначительным количеством воды, то цвет его немедленно изменяется и приобретает тот же самый оттенок, что и у препарата Кальбаум. Таким образом различные оттенки кристаллов хромового ангидрида в значительной степени связаны с содержанием в нем некоторого остаточного количества воды.

ВЫВОДЫ

1. Изучение системы CrO_2Cl_2—CrO_3 в температурном интервале от —100 почти до +200° показало, что химическое взаимодействие между этими компонентами не имеет места. Система CrO_2Cl_2—CrO_3 является классическим примером простой двойной системы с двумя ветвями растворимости (плавкости) CrO_2Cl_2 и CrO_3.

2. Величина предельной растворимости CrO_3 для эвтектического состава незначительна и не превышает 2,5% CrO_3.

3. Данные системы позволили решить вопрос о перекристаллизации технического хромового ангидрида для получения хромового ангидрида высокой чистоты.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Herfeld, J. Prakt. Chem (2), 50, 94, (1894).
2. В. Е. Тищенко и С. А. Смирнов, Ж. прикл. химии 2, вып. 3—4, 207 (1925).
3. А. В. Раковский, Ж. Русск. физ.-хим. общ-ва 50, вып. 1, 13 (1928).
4. Д. И. Менделеев, Основы химии, 2, 21, 236 (1947).
5. С. З. Макаров и А. А. Вахрушев, Авт. свид. 14853, 18.03.55, МХП СССР.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Н. А. ТОРОПОВ и И. А. БОНДАРЬ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ ПРИ ВВЕДЕНИИ 10% CaF_2

Изучение влияния добавок CaF_2 на процессы кристаллизации в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ имеет определенное значение для интерпретации процессов взаимодействия шамотного огнеупорного материала с доменными фторсодержащими шлаками, проблемы получения бесщелочных стекол и некоторых шлаковых цементов. В настоящей работе представлено исследование равновесий в четырехкомпонентной системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CaF_2$(10% CaF_2). Результаты исследования указанной системы при введении 5% CaF_2 опубликованы нами ранее [1]. Данная работа проводится совместно с Институтом металлургии и керамики Академии наук Китайской народной республики (доктор Ян Дунь-сын). Китайские ученые занимаются изучением разъедающего действия фторсодержащих доменных шлаков на огнеупоры. Эти исследования возникли в связи с необходимостью выплавки чугуна в доменной печи из баотоуских железных руд, содержащих значительные количества фторида кальция. При выплавке чугуна из таких руд фтор переходит в шлак и разъедает огнеупор доменной печи в процессе его службы [2].

Как известно, изучением влияния добавок фтористого кальция на кристаллизацию силикатных расплавов занимались многие ученые. Так, Карандееву [3] принадлежит исследование системы $CaSiO_3—CaF_2$. Эйтель [4, 5] изучил две трехкомпонентные системы $CaO—2CaO \cdot SiO_2—CaF_2$ и $CaO—5CaO \cdot 3Al_2O_3—CaF_2$. Ольшанский [6] и Ершова [7] исследовали взаимодействие кремнезема с фторидами щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba). Авторы установили, что при высоких температурах здесь образуется две несмешивающиеся жидкости. На основании данных Эйтеля и Карандеева, Лапиным [8] построена диаграмма состояния системы $CaO—CaF_2—CaO \cdot SiO_2$. Автор дает описание тройного соединения—куспидина ($3CaO \cdot CaF_2 \cdot 2SiO_2$). Детальное исследование куспидина и его положения в системе $CaO—SiO_2—CaF_2$ проведено Бризи [9]. Однако систематического исследования процессов кристаллизации в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ при введении CaF_2 не проводилось.

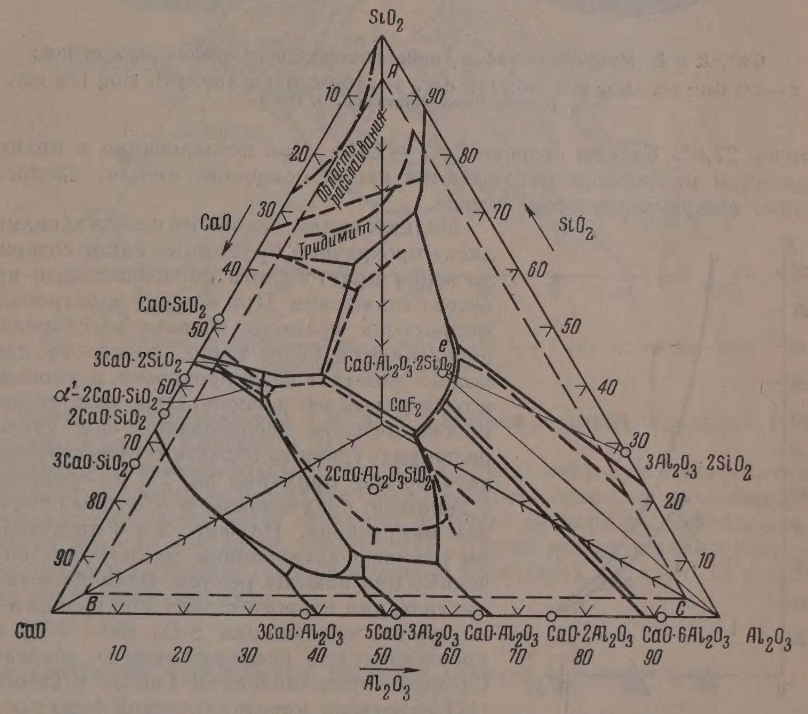
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов и методика исследования. В ряде работ отмечается летучесть фторсодержащих соединений. Поэтому для предотвращения улетучивания фторидов необходимо пользоваться безводными материалами и герметичной посудой. Синтез образцов проводился нами в высокотемпературной вакуумной печи в токе аргона в молибденовых герметически закрытых тиглях. Пробы готовились следующим образом: трехкомпонентные составы ($CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2), взятые в определенных пропорциях, растирались, формовались в палочки на водном растворе декстрина и затем, после просушивания, проплавлялись в вольтовой дуге. Полученные гомогенные бульки растирались и к порошку, по весу, добавлялся CaF_2. Смесь размешивалась, просушивалась и загружалась в молибденовый ти-

гель, который герметически закрывался конической пробкой. Тигель изготовлялся из молибденового прутка диаметром 6—8 *мм*. Размеры тигля: длина — 22 *мм*, глубина отверстия — 20 *мм*, диаметр отверстия — 2,1 *мм*, длина пробки — 5 *мм*. Заклепанный тигель с образцом помещался в вакуумную печь, нагревался до определенной температуры, выдерживался при этой температуре 30—40 мин. и затем охлаждался вместе с печью. Каждая проба подвергалась такой термообработке при различных температурах. Полученные образцы исследовались в поляризационном и электронном микроскопе, а также в металлмикроскопе (аншлифы). Химический анализ исследуемых проб показал, что потеря фтора составляет величину порядка 0,09—0,05% (абс.)

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Как видно из фиг. 1 плоскость сечения *ABC* (10% CaF_2) в исследованной части четверной системы CaO — Al_2O_3 — SiO_2—CaF_2 пересекает следующие объемы первичной кристаллизации фаз: SiO_2, метасиликата кальция ($CaO \cdot SiO_2$), ранкинита ($3CaO \cdot 2SiO_2$), геленита ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$),

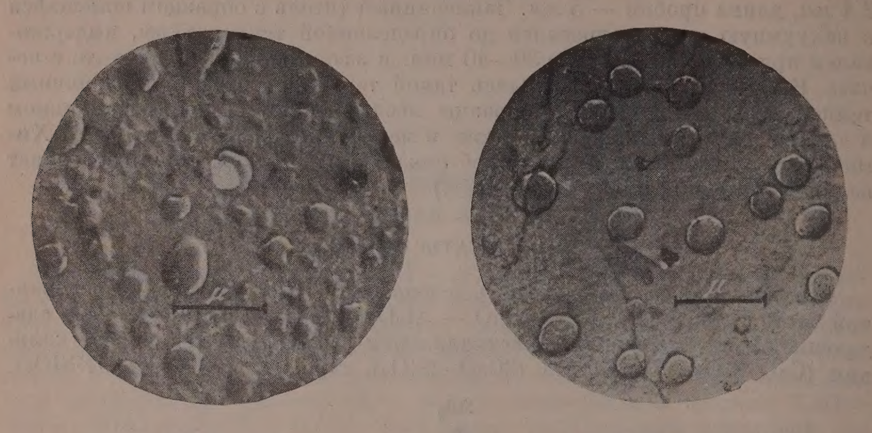


Фиг. 1. Четверная система CaO — Al_2O_3— SiO_2— CaF_2 (10% CaF_2)

анортита ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), а также частично корунда, двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$) и гексаалюмината кальция ($CaO \cdot 6Al_2O_3$). Таким образом изучается разрез тетраэдра, параллельный его основанию — треугольнику CaO — Al_2O_3 — SiO_2 с постоянным содержанием CaF_2 (10%).

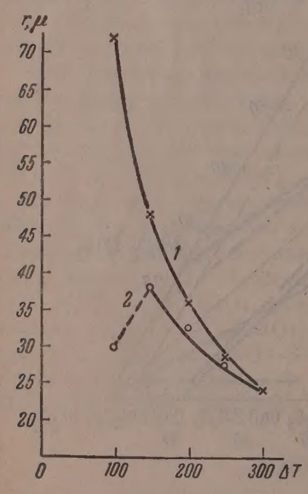
а) Область расслаивания. Как известно из работы Грейга [10] область образования двух несмешивающихся жидкостей в системе CaO — Al_2O_3— SiO_2 занимает узкий участок, примыкающий к стороне CaO — SiO_2 треугольника CaO — Al_2O_3—SiO_2. При введении в трехком-

понентные составы 10% CaF_2 этот участок значительно расширяется. На фиг. 1 его ограничивает бинодальная кривая, начало которой соответствует 5% Al_2O_3 на стороне Al_2O_3—SiO_2 треугольника, а окончание —



Фиг. 2 и 3. Микрофотографии, показывающие образование двух стекол: *2* — 2% CaO; 8% Al_2O_3; 80% SiO_2; 10% CaF_2; *3* — 20% CaO; 5% Al_2O_3; 65% SiO_2; 10% CaF_2 (электронный микроскоп, × 18000)

в точке 27,6% CaO на стороне CaO — SiO_2. При исследовании в поляризационном микроскопе наблюдаются капли основного стекла, распределенные в «кремнеземистом» стекле.



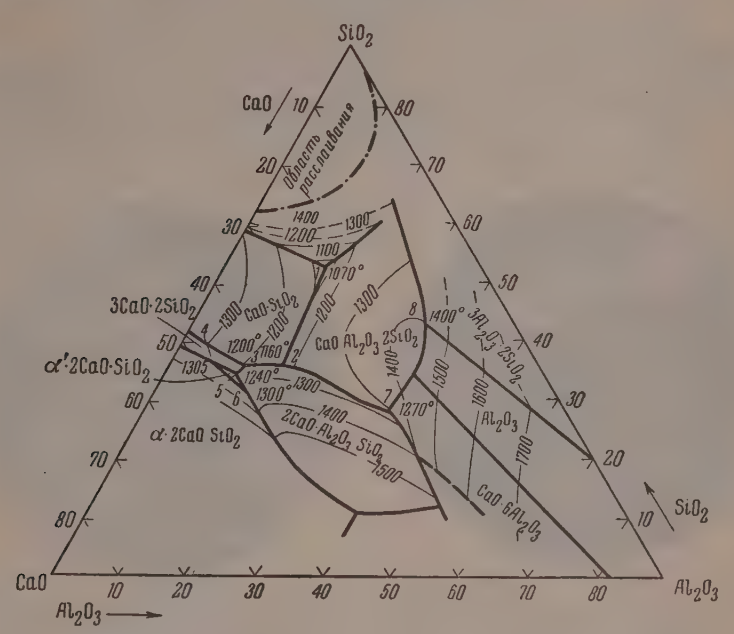
Фиг. 4. Изменение средних размеров капель второго стекла в зависимости от температуры:

1 — теоретические расчеты; *2* — экспериментальные данные

Мелкие капли основного стекла закаливались в прозрачные, крупные же капли содержали зерна кристобалита, образованные в процессе охлаждения. При помощи электронного микроскопа границы области расслаивания определяются более точно, поскольку здесь можно заметить неоднородности, неуловимые в оптическом микроскопе. При электрономикроскопическом исследовании нам удалось расширить границы области сосуществования двух стекол примерно на 2% по сравнению с данными, полученными в обычном оптическом микроскопе. На фиг. 2 и 3 представлены снимки в электронном микроскопе, полученные при помощи реплик. Возможность существования второго стекла при сравнительно низком содержании SiO_2 (60—65%) микроскопическим исследованием не доказана. Согласно представлениям Гиббса и Таммана [11] зародыши кристаллической фазы так же как, по-видимому, и зародыши второго стекла, могут существовать в субмикроскопическом состоянии. Эти зародыши становятся устойчивыми лишь после достижения определенных размеров. Рост такого зародыша, согласно термодинамической теории, приводит к равновесному состоянию. Математический вывод теории Гиббса относительно размера зародыша любой новой фазы был сделан Френкелем [11]. Формула имеет окончательный вид:

$$r_{*} = \frac{2\alpha \cdot M \cdot T_{в}}{\rho \cdot L \cdot \Delta T} = \frac{2\alpha \cdot v \cdot T_{в}}{L} \frac{1}{\Delta T}, \qquad (1)$$

где: r_* — критическое значение размера зародыша новой фазы сферической формы; α — коэффициент поверхностного натяжения между жидкой и твердой фазой; L — молярная скрытая теплота плавления (образования); T_s — температура плавления; ΔT — разность температур плавления и опыта; M — молекулярный вес образующегося вещества; ρ— его плотность; v — молярный объем вещества $\left(\frac{M}{\rho}\right)$.



Фиг. 5. Разрез в системе CaO — Al_2O_3— SiO_2— CaF_2 с постоянным содержанием CaF_2 в 10%

Основные представления Гиббса и Таммана и вывод Френкеля представлены в книге Уманского [11].

Ввиду экспериментальных трудностей определения L и α при высоких температурах формула Френкеля была применена нами для качественного представления зависимости величины среднего размера (не критического) радиуса второго стекла от температуры. Такой расчет можно провести, если принять в формуле (1) за постоянные величины L, α, v и T_s. В результате полученная формула

$$r = c\frac{1}{\Delta T} \quad (2)$$

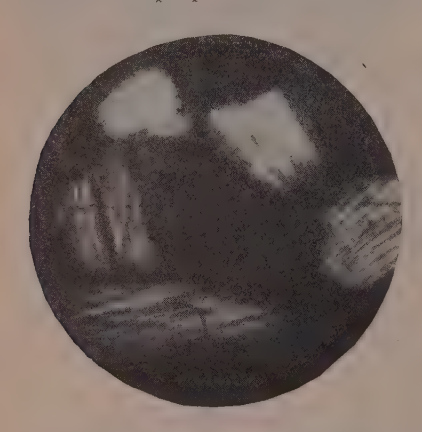
дает следующие соотношения размеров радиуса и температуры:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \quad (3)$$

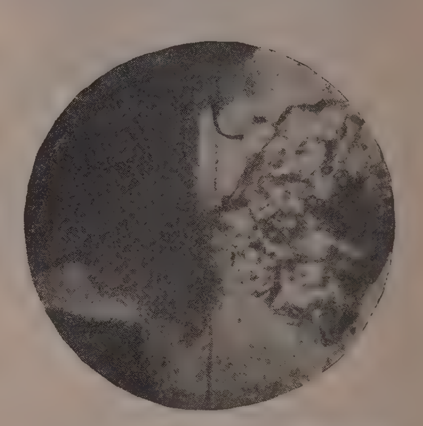
Нами измерялся средний радиус шариков второго стекла в образцах на металлмикроскопе после закалки от различных температур (1700, 1750, 1800, 1850, 1900°). Результаты этих измерений и теоретические расчеты по формуле (2) для образца состава 8% CaO, 2% Al_2O_3, 80% SiO_2 и 10% CaF_2 представлены на графике фиг. 4. Критическая температура расслаивания равна 2000°. Как видно из фиг. 4, теоретически полученный радиус капель второго стекла непрерывно увеличивается с ростом температуры закалки и кривая имеет вид гиперболы (кривая *1*); экспериментальные подсчеты показали, что величина среднего радиуса шариков второго стекла растет до температуры 1850°, а в дальнейшем наблюдается умень-

шение размеров этих шариков вплоть до критической температуры расслаивания (2000°), (кривая *2*). Можно предположить, что с ростом температуры происходит коалесценция мелких капель второго стекла, которые достигают максимальной величины при определенной оптимальной температуре; при дальнейшем повышении температуры возникает большое число центров образований этого стекла и уменьшается скорость роста отдельных шариков его, поэтому размеры шариков уменьшаются, а количество их растет. При достижении критической температуры расслаивания неоднородности исчезают и стекло становится гомогенным.

б) Поля устойчивости кристаллических фаз. Введение CaF_2 в шихту понижает температуру кристаллизации расплавов. Понижение температуры ликвидуса при добавках 10% CaF_2 по сравнению с бесфтористыми составами соответствует 100—120°. На фиг. 5



Фиг. 6. Микрофотография кристаллов муллита (свет проходящий, ×600)



Фиг. 7. Микрофотография кристаллов корунда (свет проходящий, ×600)

представлены изотермы ликвидусов разреза системы с содержанием 10% CaF_2 и распределение полей устойчивости фаз. Как показало исследование, введение 10% CaF_2 не влияет на характер плавления отдельных соединений, а приводит к изменению расположения границ полей устойчивости некоторых фаз. Так, поле геленита (пунктирная линия на фиг. 1) значительно уменьшается и границы его несколько смещаются к стороне Al_2O_3—SiO_2 треугольника. Наблюдается также уменьшение полей устойчивости метасиликата кальция, ранкинита и анортита. Положение пограничной кривой между полями муллита и корунда подтверждает конгруэнтный характер плавления муллита. На микрофотографиях фиг. 6 и 7 можно видеть кристаллы муллита и корунда. Фазовый частный треугольник кристаллизации (фиг. 1), соответствующий равновесию муллит — корунд — анортит, показывает, что точка *e* является точкой двойного подъема (реакционной). В этой точке происходит растворение корунда и кристаллизации муллита и анортита.

ВЫВОДЫ

1. Введение 10% CaF_2 смещает границы полей первичной кристаллизации фаз в системе CaO — Al_2O_3—SiO_2.
2. Подтвержден конгруэнтный характер плавления муллита.
3. Добавка 10% CaF_2 снижает температуру ликвидусов на 100—120°.
4. Определены границы области расслаивания в системе CaO — Al_2O_3—SiO_2—CaF_2.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
13.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Торопов и И. А. Бондарь, Труды совещания по экспериментальной технике и методам высокотемпературных исследований, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 205.
2. И. А. Бондарь, Огнеупоры, № 1 (1958).
3. B. Karandeef, Zeitschr. ang. Chem., 68, 188 (1910).
4. W. Eitel, Zement, N 2, 17; N 3, 29 (1941).
5. W. Eitel, Zement, N 30—31, 127 (1938).
6. Я. И. Ольшанский, Труды пятого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 114.
7. З. П. Ершова, Исследование равновесий несмешивающихся жидкостей во фторсиликатных расплавах, Автореферат, М., 1958.
8. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов и В. В. Лапин. Петрография технического камня, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 464.
9. C. Brisi, J. Amer, Ceram. Soc., 40, 174 (1957).
10. Дж. В. Грейг, Явление несмешиваемости в силикатных расплавах. Классические работы по физико-химии силикатов, ОНТИ-Химтеорет, Л. 1937.
11. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер и др., Физическое металловедение, Гос. научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 9

В. Т. КАПЛИН, А. Д. СЕМЕНОВ и В. Г. ДАЦКО

ОПЫТ БЫСТРОГО СОЖЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА И АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Применяемые в гидрохимической практике методы определения органических азота и фосфора требуют значительной затраты времени, причем основное его количество тратится на сожжение органического вещества серной кислотой в пробе после ее упаривания. Иногда процесс сожжения длится десятки часов. Так, например, в наших исследованиях сожжение серной кислотой органического вещества проб (объемом 100 *мл*) из различных водных объектов требовало следующего количества времени: из Азовского моря — 6 час., из Таганрогского залива — 16 час., из Цимлянского водохранилища —25час.,из рек Дона и Волги с ее притоками— от 33 до 58 час.,из прудов и некоторых водохранилищ — примерно такое же количество времени. Торфяная вытяжка с цветностью 100° потребовала для сожжения 101 час., а с цветностью 200°— ~130 час.

Для ускорения сожжения органических веществ рядом исследователей было предложено применение различных катализаторов и окислителей [1—8]. Нами были испробованы следующие из рекомендованных катализаторов на образцах природных вод (объемом 100 *мл*) с трудно сжигаемым органическим веществом: ртуть металлическая — 0,3 *г*, насыщенный раствор сулемы — 0,2 *мл*; медь сернокислая — 0,2 *г*; сульфат калия — 0,2 *г* и ртуть металлическая с сульфатом калия. Время сожжения с применением этих катализаторов колебалось от 27,5 до 32 час.

Применение окислителей позволяет значительно сократить время сожжения, однако при их применении для определения органического азота в ряде случаев получаются заниженные величины [3, 4].

Нами установлено, что для ускорения сожжения трудно сжигаемого органического вещества целесообразно применять бертолетову соль. Во всех вышеуказанных пробах, где для сожжения органического вещества одной серной кислотой требовалось от 6 до 130 час., полное его сожжение с применением бертолетовой соли достигалось в течение 1—1,5 час., но при ее использовании требовалось проведение дополнительной операции для предотвращения влияния остатка окислителя на получаемые результаты анализа. Особенно большое значение имеет тщательное соблюдение необходимых условий сожжения при определении азота, хотя и в определении фосфора рекомендуется соблюдать следующий порядок выполнения этой операции.

В колбу Кьельдаля объемом ~150 *мл* помещается 100 *мл* исследуемой пробы, приливается 2 *мл* серной кислоты (уд. вес. 1,84) и 1 *мл* 5%-ного раствора бертолетовой соли. Проба упаривается до появления паров серной кислоты, после чего колба закрывается пробкой-холодильником [1] и нагревание продолжается в течение 1 часа. За это время органическое вещество в пробе полностью разрушается. После охлаждения колбы туда приливается 40—50 *мл* дистиллированной воды, прибавляется 100 *мг* сульфита натрия и содержимое колбы нагревается $^{1}/_{2}$ часа для разрушения избытка сернистой кислоты, не израсходованной при взаимодействии с окислителем. В дальнейшем определение фосфора производится по принятой методике [1]. При анализе проб с повышенным содержа-

нием солей, например проб морской воды, раствор бертолетовой соли прибавляется к уже потемневшей пробе, спустя примерно 15—20 мин. после появления паров серной кислоты, так как бертолетовая соль расходуется на окисление хлоридов при более раннем приливании ее раствора. В табл. 1 приводятся результаты, получаемые при сожжении проб одной серной кислотой и с бертолетовой солью. Пробы брались в разных местах исследуемых водных объектов и в различное время.

Таблица 1

Содержание фосфора, полученное при обычном и скором сожжении

№ по пор.	Место взятия пробы	Найдено P в *мг/л*		№ по пор.	Место взятия проб	Найдено P в *мг/л*	
		без окислителя	с $KClO_3$			без окислителя	с $KClO_3$
1	Река Дон	0,132	0,124	7	Азовское море	0,059	0,056
2	Река Дон	0,089	0,086	8	» »	0,060	0,056
3	Река Волга	0,140	0,140	9	» »	0,050	0,048
4	» »	0,105	0,112	10	Таганрогский залив	0,087	0,087
5	Цимлянское водохранилище	0,080	0,080	11	То же	0,080	0,086
6	То же	0,100	0,096	12	»	0,122	0,127

По данным табл. 1 можно судить, что при использовании бертолетовой соли в качестве окислителя результаты анализа близки к тем, которые получаются при сожжении одной серной кислотой. При сожжении органического вещества проб природной воды для определения органического азота приходится соблюдать большую осторожность в дозировке окислителя, так как его избыток приводит к потере азота. После значительного количества предварительных опытов по сожжению был принят следующий порядок его выполнения.

В колбу Кьельдаля объемом ~150 *мл* помещается 100 *мл* исследуемой воды и приливается 2 *мл* серной кислоты (уд. вес. 1,84). Проба выпаривается до появления паров серной кислоты, после чего колба закрывается пробкой-холодильником и нагревается 30 мин. Затем колба немного охлаждается и в нее, при перемешивании, прибавляется 5%-ный раствор бертолетовой соли, по каплям до посветления пробы, причем избегается введение большого избытка окислителя. После введения бертолетовой соли нагревание колбы продолжается еще 30 мин. Затем в охлажденную колбу приливается 15—20 *мл* безаммиачной воды, прибавляется 50 *мг* сульфита натрия или щавелевой кислоты и содержимое колбы нагревается в течение 15—20 мин., после чего производится отгонка и определение аммиака по принятой методике [8].

В табл. 2 приводятся результаты определения азота в пробах воды при сожжении органического вещества одной серной кислотой без окислителя и с добавлением раствора бертолетовой соли. После обработки бертолетовой солью азот определялся как в пробах, в которых избыток окислителя не восстанавливался, так и в пробах, где он был восстановлен прибавлением щавелевой кислоты или сульфита натрия. Пробы волжской воды отбирались в разных местах этой реки вдоль по ее течению.

Как можно видеть из приведенных в табл. 2 данных, при применении бертолетовой соли в качестве окислителя с последующим восстановлением ее избытка получаются величины содержания азота, близкие к тем, которые можно получить при сожжении одной серной кислотой. Без восстановления избытка окислителя получаются заниженные величины. При применении серной кислоты без окислителя время сожжения колебалось в пределах 32—57 час. Используя окислитель, эту операцию можно выполнить за 1,5 часа. Использование описанного способа сожжения

Таблица 2

Содержание азота, полученное при обычном и скором сожжении

№ по пор.	Место взятия пробы	Найдено N в мг/л после сожжения			
		без окислителя	при использовании $KClO_3$		
			без восстановления его избытка	с восстановлением избытка $KClO_3$	
				щавелевой кислотой	сульфитом натрия
1	Река Волга	0,86 0,89	0,65	0,86 0,88	0,84 0,85
2	» »	0,72 0,68	0,57	0,70	0,68
3	» »	0,54 0,57	0,40	0,55	0,57
4	» »	0,54 0,59	0,40	0,59	0,57
5	Река Ока	0,70 0,67	0,54	0,68	0,68
6	Река Кама	0,73 0,71	0,60	0,72	0,74
7	Река Унжа	0,70 0,69	0,50	0,66	0,68
8	Река Дон	1,01 0,99	0,68	1,01	0,95
9	Пруд Гмелинского совхоза	0,87 0,90	0,76	0,90	0,89
10	Пруд Таловского совхоза	1,12 1,07	0,89	1,09	1,13
11	Валуевское водохранилище	0,70 0,68	0,51	0,71	0,66
12	Река Кугутык	0,45 0,43	0,27	0,42	0,45
13	Таганрогский залив	1,10	—	—	1,03

при определении органического азота в морских водах не дало положительных результатов. При одновременном определении фосфора и азота в пресных водах процесс сожжения необходимо производить по прописи, принятой для определения азота.

ВЫВОДЫ

1. Применение раствора бертолетовой соли при сожжении органического вещества серной кислотой позволяет сильно сократить время определения органических фосфора и азота в природных водах.

2. Приводятся условия сожжения в присутствии бертолетовой соли для последующего определения фосфора и азота.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
8. III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Бруевич и А. А. Костромина, Определение органического и минерального фосфора в природных водах, Ж. прикл. химии 11, 4, 682 (1938).
2. A. L. Hansen, R. I. Robinson, J. Marine Res. 12, 31 (1953).
3. J. M. Shewan, J. Soc. Chem. Ind. 54, 172 (1935).
4. L. F. Wicks, H. J. Firminger, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed. 14, 9, 760 (1942).
5. L. P. Pepkowitz, A. L. Prince, F. E. Bear, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed. 14, 856 (1942).
6. L. P. Pepkowitz, J. W. Shive, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed. 14, 914 (1942).
7. П. И. Садовский, Заводск. лаборатория 8, 1184 (1939).
8. Т. В. Дышко, Гидрохимические материалы 20, 53 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 9

А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КАРПЕЙСКАЯ и А. А. ТОЛСТОПЯТОВА

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 2. ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

В предыдущем сообщении [1] было показано, что рений, нанесенный на активированный уголь, вызывает дегидрогенизацию циклогексана. Настоящая работа предпринята с целью более детального изучения этого катализатора и исследования кинетики дегидрогенизации циклогексана. Было исследовано влияние содержания рения в катализаторе на скорость и энергию активации указанной реакции. Кроме того, последняя исследовалась в присутствии бензола и водорода, что позволило определить относительные адсорбционные коэффициенты (z) продуктов реакции и показать, что дегидрогенизация циклогексана на рении является реакцией нулевого порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы состояли из рения на активированном угле и готовились аналогично катализатору № 9, описанному в предыдущем сообщении [1]. Количество перрената аммония варьировалось таким образом, что были получены следующие катализаторы (в скобках указано содержание рения в весовых процентах): № 11 (4,86), № 12 (9,45), № 13 (16,6), № 14 (38,4), № 15 (42,5).

Циклогексан был тот же, что и в работе [1]. Бензол «криоскопический» перегонялся с Na, имел следующие константы: т. кип. 80°, n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,8794. Водород освобождался от следов кислорода пропусканием через нагретую медь, затем сушился щелочью и, наконец, проходил через колонку, набитую силикагелем, пересыпанным пятиокисью фосфора.

Методика проведения опытов была та же, что и в наших прежних работах [1, 2]. В случае работы со смесями циклогексан и бензол подавались в трубку из разных шприцев со скоростью, регулируемой при помощи импульсного редуктора [3]. Водород подавался с постоянной скоростью из газометра системы Патрикеева [4]. Газ анализировался на аппарате ВТИ. В катализате методом бромных чисел определялся циклогексен, и по показателю преломления — бензол. Здесь же следует указать, что циклогексадиен не был обнаружен при помощи алкоголь-серной кислоты ни в одной из серий опытов, циклогексен был выделен в виде 1-метокси-2-хлормеркурциклогексана и идентифицирован по температуре плавления, причем смешанная проба не дала депрессии температуры плавления. Вещества, полученные в результате метоксимеркурирования катализата, циклогексена и смешанная проба расплавились при 115,5°. Литературные данные: т. пл. 114—116° [5] и 112—114° [6]. Из пробы катализата после меркурирования был выделен бензол в виде Na-соли бензолсульфокислоты.

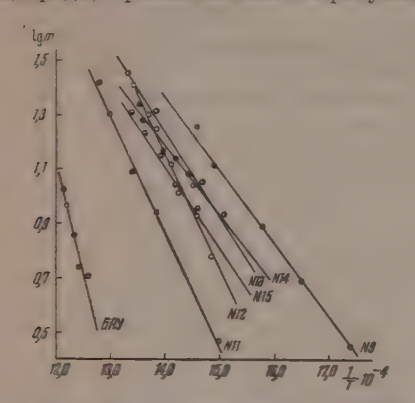
Влияние содержания рения на активность катализатора. На катализаторах № 9, 11—15, а также на активированном угле, обработанном во-

Таблица 1

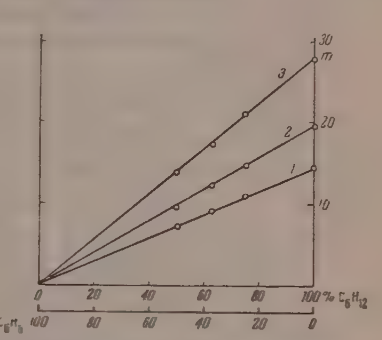
Дегидрогенизация циклогексана над катализатором рений на угле
(Объем катализатора 10 *мл*; скорость подачи 0,15 *мл/мин*;
$A_I = 93{,}3$ *мл/мин*, $A_I = 9{,}33$ *мл/мин·мл* кат.

Температура в °C	m в *мл/мин мл* кат.	$\lg k_0$		m рассчит. по ε и k_0
Катализатор № 11 Re 4,86%; $\varepsilon = 20{,}3$ *ккал/моль*, $k_0 = 1{,}17 \cdot 10^7$				
395	0,29	6,08	3,34	0,29
449	0,87	6,09	3,34	0,83
473	1,32	6,04	3,36	1,32
498	1,98	6,06	3,34	2,00
508	2,63	6,10	3,32	2,45
	Среднее	6,07	3,34	
Катализатор № 12, Re 9,45%; $\varepsilon = 20{,}1$ *ккал/моль*, $k_0 = 2{,}14 \cdot 10^7$				
400	0,60	6,33	3,18	0,60
413	0,85	6,34	3,17	0,83
428	1,06	6,30	3,19	1,12
448	1,81	6,36	3,16	1,66
455	2,00	6,35	3,16	1,91
472	2,56	6,32	3,18	2,62
	Среднее	6,33	3,17	
Катализатор № 13, Re 16,6%, $\varepsilon = 15{,}5$ *ккал/моль*, $k_0 = 1 \cdot 10^6$				
390	0,86	5,04	3,08	0,78
407	1,07	5,03	3,08	1,00
416	1,12	4,98	3,11	1,17
450	2,05	4,98	3,11	2,18
476	2,82	4,98	3,11	2,94
	Среднее	5,00	3,10	
Катализатор № 9, Re 29,6%, $\varepsilon = 12{,}8$ *ккал/моль*, $k_0 = 2{,}11 \cdot 10^5$				
301	0,28	4,34	2,95	0,27
360	0,78	4,32	2,96	0,79
398	1,31	4,29	2,99	1,41
413	1,84	4,35	2,94	1,75
	Среднее	4,32	2,96	
Катализатор № 14, Re 38,4%, $\varepsilon = 12{,}8$ *ккал/моль*, $k_0 = 1{,}23 \cdot 10^5$				
419	1,20	4,13	3,10	1,10
431	1,37	4,11	3,12	1,29
433	1,30	4,07	3,14	1,35
445	1,45	4,06	3,15	1,55
463	1,85	4,06	3,15	1,95
466	2,22	4,13	3,10	2,00
	Среднее	4,09	3,13	
Катализатор № 15, Re 42,5%, $\varepsilon = 13{,}7$ *ккал/моль*, $k_0 = 2{,}11 \cdot 10^5$				
412	0,90	4,32	3,16	0,89
431	1,10	4,30	3,18	1,15
444	1,44	4,34	3,16	1,38
459	1,72	4,32	3,16	1,70
469	2,03	4,34	3,16	1,95
	Среднее	4,32	3,16	
Активированный уголь БАУ, $\varepsilon = 36{,}6$ *ккал/моль*, $k_0 = 5{,}25 \cdot 10^{10}$				
521	0,51	9,76	3,75	0,47
533	0,55	9,66	3,78	0,63
537	0,71	9,72	3,76	0,71
547	0,94	9,72	3,76	0,94
550	1,08	9,73	3,76	1,05
	Среднее	9,72	3,76	

дородом, была проведена дегидрогенизация циклогексана при скорости подачи 0,15 *мл/мин*. О скорости реакции судили по скорости выделения газа m. Для расчета энергий активации по уравнению Аррениуса пользовались именно этой величиной, а не количеством выделившегося водорода, так как для образования предельных углеводородов требуется расход водорода, причем на моль образующегося предельного углеводорода рас-



Фиг. 1. Дегидрогенизация циклогексана на катализаторах различного состава



Фиг. 2. Зависимость скорости дегидрогенизации от состава смеси циклогексан — бензол при температуре: 1 — 355°; 2 — 379°; 3 — 397°

ходуется моль водорода. Поэтому эта серия опытов была проведена без газовых анализов. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фиг. I. Как видно из табл. 1 и 2, оптимальной активностью и наименьшей энергией активации обладает катализатор № 9 с содержанием рения ~ 30%. Наименьшей каталитической способностью обладает активированный

Таблица 2

Влияние содержания рения в катализаторе на активность и энергию активации дегидрогенизации циклогексана

Номер катализатора	Содержание Re в катализаторе в %	ε в *ккал/моль*	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	m_{380}*
БАУ	0	36,6	9,72	3,76	—
11	4,86	20,3	6,07	3,34	2,1
12	9,45	20,1	6,33	3,17	4,0
13	16,6	15,5	5,00	3,10	6,6
9	29,6	12,8	4,32	2,96	10,5
14	38,4	12,8	4,09	3,13	6,9
15	42,5	13,7	4,32	3,16	5,4

* Значения $m_{380°}$ получались путем экстраполирования (см. фиг. 1).

уголь, катализирующий дегидрогенизацию циклогексана лишь при высокой температуре. Сравнение катализатора № 9 с активированным углем показывает, что дегидрогенизация циклогексана на ренированном и на чистом угле протекает, по-видимому, по различным механизмам. Величина $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$ в случае угля — 3,76 — отличается от величины 2,96 для катализатора № 9. Интересно, что при дегидрогенизации циклогексана на

рении, нанесенном на окись алюминия (катализатор № 5 в работе [1]), значение $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3{,}78$, является таким же как для угля; в то же время на активных катализаторах № 8 и 10 [1] (Re/C) $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$ равно 2,67 и 2,68 соответственно.

Таблица 3

Дегидрогенизация циклогексана на катализаторе № 9
(Объем катализатора — 10 *мл*)

Скорость подачи в *мл/мин*	A_1 в *мл/мин·мл* кат.	*m* в *мл/мин*	Анализ газа в %		Анализ катализата*	
			H_2	предельные	C_6H_6	C_6H_{10}
Температура 369°						
0,075	4,66	16,94	89,0	11,0	42,2	1,16
0,093	5,83	17,35	—	—	30,0	1,44
0,150	9,33	16,79	91,6	8,4	22,5	0,81
Среднее		17,03				
Температура 330°						
0,075	4,66	10,12	—	—	27,5	0,71
0,113	7,00	10,03	94,0	6,0	14,0	0,73
0,150	9,33	10,70	93,7	6,3	11,5	0,90
Среднее		10,28				

* Остаток — непрореагировавший циклогексан.

Таблица 4

Дегидрогенизация циклогексана в присутствии водорода на катализаторе № 9

Циклогексан в мол. %	Скорость подачи циклогексана в *мл/мин*	*m* в *мл/мин*	Анализ газа в %		Анализ катализата в %**	
			H_2	предельные*	C_6H_6	C_6H_{10}
Температура 369°						
100		17,03				
74,4	0,113	17,94	85,0	15,0	25,7	1,33
60,8	0,093	18,44	84,4	15,6	34,5	1,74
48,3	0,075	20,82	79,8	20,2	48,5	1,50
Температура 330°						
100		10,28				
72,6	0,113	12,0	84,2	15,8	17,5	0,63
47,0	0,075	11,73	78,6	21,4	28,5	0,56

* При расчете результатов газового анализа количество поданного водорода вычиталось.
** Остаток — непрореагировавший циклогексан.

Катализаторы, содержащие меньшее или большее количество рения, чем в катализаторах № 8, 9, 10, дают переходные значения $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$, однако, более близкие к оптимальному рениевому катализатору, чем к углю. Эти взаимоотношения наглядно представлены на фиг. 1. Прямые для угля и

для оптимального образца представляют два крайних случая, между которыми располагаются прямые других образцов катализаторов. Результаты настоящей и предыдущей работы [1] говорят о том, что активная структура поверхности рениевого катализатора получается на определенном носителе (уголь) и при определенной концентрации рения.

Дегидрогенизация циклогексана в присутствии водорода. Определение относительных адсорбционных коэффициентов бензола и водорода было проведено на катализаторе № 9. Как показывают две серии опытов, проведенных с чистым циклогексаном при температурах 330 и 369°, вели-

Таблица 5

Дегидрогенизация циклогексана на катализаторе № 9
(Объем катализатора — 10 *мл*)

Скорость подачи в *мл/мин*	A_1 в *мл/мин·мл* кат.	m в *мл/мин*	Анализ газа в %: H_2	Анализ газа в %: предельные	Анализ катализата в %*: C_6H_6	Анализ катализата в %*: C_6H_{10}
Температура 355°						
0,295	18,35	15,15	—	—	10,0	1,37
0,222	13,78	14,79	91,5	8,5	—	1,45
0,184	11,48	14,21	91,5	8,5	—	1,87
Среднее		14,72				
Температура 379°						
0,295	18,35	19,86	94,8	5,2	11,0	2,93
0,147	9,17	19,82	—	—	20,0	1,44
Среднее		19,84				
Температура 397°						
0,295	18,35	27,89	82,6	17,4	—	2,94
0,184	11,48	28,54	90,4	9,6	—	—
0,147	9,17	27,96	—	—	—	2,96
Среднее		28,13				

* Остаток — непрореагировавший циклогексан.

чина m не меняется с изменением объемной скорости A_1 в интервале 4,66—9,33 *мл/мин·мл* кат. (табл. 3). В табл. 4 приведены результаты опытов, полученных при дегидрогенизации циклогексан-водородных смесей. Из табл. 4, видно, что водород не только не замедляет реакцию, но даже вызывает небольшое ускорение, что, по-видимому, вызвано регенерацией катализатора водородом в ходе реакции.

На основании приведенных данных относительный адсорбционный коэффициент водорода z_3 можно считать приблизительно равным нулю.

Дегидрогенизация циклогексана в присутствии бензола. Результаты опытов с чистым циклогексаном показали, что с изменением A_1 от 9,17 до 18,35 *мл/мин·мл* кат. при температурах 355—397° величина m остается постоянной (табл. 5). Результаты опытов по дегидрогенизации циклогексан-бензольных смесей приведены в табл. 6. Добавление бензола, как видно из табл. 5 и 6, приводит к снижению содержания бензола и циклогексена в катализате. На основании приведенных данных по формуле

$$z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1} \qquad (1)$$

рассчитывались значения z_2.

Из табл. 6 видно, что z_2 не зависит от температуры в интервале 355—397° и равен 1. Из формулы (1) следует, что при $z_2 = 1$ $m = m_0 p$ и зависимость m от p должна передаваться прямой линией, проходящей через начало координат. Из фиг. 2 видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на теоретические прямые. Из равенства $z_2 = 1$ следует, что термодинамические функции адсорбционного вытеснения ΔF, ΔH и ΔS равны нулю.

Таблица 6

Дегидрогенизация смесей циклогексан — бензол
(Катализатор № 9)

Циклогексан в мол. %	Скорость подачи C_6H_{12} в *мл/мин*	Скорость подачи C_6H_6 в *мл/мин*	m в *мл/мин*	Анализ газа в %		Анализ катализата в %*		
				H_2	предельные	C_6H_6	C_6H_{10}	z_2 по формуле (1)
Температура 355°								
100			14,72					
75,0	0,222	0,060	11,0	89	11,0	—	1,14	1,03
62,5	0,184	0,089	9,30	—	—	8,2	1,27	0,97
50,0	0,147	0,121	7,13	86,5	13,5	7,7	1,83	1,06
							Среднее	1,02
Температура 379°								
100			19,84					
75	0,222	0,060	14,71	91,7	8,3	11,4	1,39	1,07
62,5	0,184	0,089	12,30	91,1	8,9	—	—	1,02
50	0,147	0,121	9,74	91,2	8,8	—	—	1,02
							Среднее	1,04
Температура 397°								
100			28,13					
75	0,222	0,060	21,17	89,7	10,3	15,3	1,41	1,00
62,5	0,184	0,089	17,30	—	—	15,6	2,60	1,03
50,0	0,147	0,121	14,16	92,6	7,4	—	1,98	0,98
							Среднее	1,00

* Количество поданного бензола вычиталось. Остаток — непрореагировавший циклогексан.

На основании общего кинетического уравнения с учетом $z_2 = 1$ и $z_3 = 0$ уравнение дегидрогенизации циклогексана в потоке запишется в виде:

$$A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} = k. \quad (1)$$

Воспользовавшись приближенным равенством $-\ln(1-x) = x$, получаем: $k = m$, что и подтверждается нашими экспериментальными данными (см. табл. 3 и 5). Таким образом, дегидрогенизация циклогексана на рении на угле является реакцией нулевого порядка и определенные нами энергии активации являются истинными.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость активности катализатора и энергии активации дегидрогенизации циклогексана от содержания рения в катализаторе. Оптимальный катализатор, дающий наименьшую энергию активации содержит ~30 вес.% рения.

2. На оптимальном катализаторе определены относительные адсорбционные коэффициенты бензола и водорода.

3. Относительный адсорбционный коэффициент бензола не зависит от температуры.

4. Реакция дегидрогенизации циклогексана на рении протекает по нулевому порядку.

5. Энергии активации, определенные на ренированном угле, являются истинными и составляют от 12,8 до 20,3 ккал/моль.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1365.
2. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и Е. И. Карпейская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1184.
3. В. В. Патрикеев и В. А. Ферапонтов, Передовой научно-технический и производственный опыт, Изд. Гостехники и АН СССР, М., 1957.
4. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев, Зав. лаборатория № 1, 121, (1947).
5. A. G. Brook, G. F. Wright, Can. J. Res. 28B, 623 (1950).
6. J. Romeyn, G. P. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 69, 697 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Ш. М. КОГАН

О ВЛИЯНИИ ОСВЕЩЕНИЯ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА

Адсорбционную способность поверхности по отношению к газовым молекулам данного сорта мы будем характеризовать общим числом N молекул этого сорта, удерживаемых на единице поверхности в условиях равновесия с газовой фазой (при заданных давлении P и температуре T). Известно, что адсорбционная способность поверхности полупроводника может быть изменена при освещении поверхности частотами, поглощаемыми адсорбентом. Этот эффект был впервые обнаружен Хэдвеллом [1] на растворах органических красителей, а затем был обнаружен на газах и подробно исследован на ряде адсорбентов при различных адсорбтивах и в различных интервалах частот рядом авторов. Отметим работы Теренина с сотрудниками (см., например, [2]), посвященные газовой фотоадсорбции и фотодесорбции, а из работ последнего времени также работы Кобайаши и Каваи [3], которые наблюдали фотоадсорбцию на ZnS — фосфоре, и работы Мельника [4], Мясникова и Пшежецкого [5], наблюдавших фотодесорбцию кислорода на ZnO.

Изменение адсорбционной способности поверхности обычно обнаруживают по изменению давления в адсорбционном объеме, происходящем при включении и выключении освещения. В некоторых случаях включение освещения сопровождается падением давления (фотоадсорбция), в других случаях, наоборот,— увеличением давления (фотодесорбция). До сих пор остается экспериментально невыясненным, чем определяется появление того или иного из этих двух противоположных эффектов. Решение этого вопроса является предметом дальнейшего экспериментального исследования. В ряде случаев освещение вовсе не вызывает изменения давления в адсорбционном объеме (неактивное поглощение). Как правило, адсорбционно-активными являются те частоты, которые приводят к внутреннему фотоэлектрическому эффекту в полупроводнике.

Заметим, что фотоадсорбция в некоторых случаях является кажущейся. Примером может служить «фотоадсорбция» кислорода на SiO_2, наблюденная впервые Солоницыным [6, 7]. Теренин [6] предположил, что освещение в этом случае приводит к фоторазрыву связи Si — OH и к десорбции групп OH, покрывающих поверхность SiO_2, в результате чего на поверхности появляются свободные валентности, служащие центрами адсорбции и принимающие на себя дополнительные молекулы O_2. В этом случае, таким образом, мы не имеем дела с фотоадсорбцией в точном смысле этого слова. Дальнейшие исследования Киселева, Красильникова и Сысоева [8] подтвердили эту точку зрения.

Заметим далее, что в некоторых случаях и фотодесорбция может быть кажущейся и иметь тривиальное происхождение. Она может быть результатом нагревания адсорбента, происходящим при поглощении света.

Заметим, наконец, что фотоадсорбция и фотодесорбция могут представлять собой кажущиеся эффекты, если свет вызывает фотохимическую реакцию в самом адсорбтиве. В этом случае адсорбционная способность поверхности может оказаться измененной не в результате непосредственного

воздействия света на адсорбент, а в результате изменения химического состава адсорбата.

При учете всех этих вуалирующих эффектов изменение адсорбционной способности поверхности под влиянием освещения, тем не менее, может рассматриваться в настоящее время, как экспериментально установленный факт. Механизм этого явления, однако, остается не раскрытым. Некоторая попытка в этом направлении была сделана одним из авторов настоящей статьи [9], который рассматривал специальный случай, когда поглощение света перебрасывает электрон из поверхностной валентной зоны в поверхностную зону проводимости, что приводит к обогащению поверхности свободными электронами и дырками (играющими, как было показано, роль адсорбционных центров) и тем самым к увеличению ее адсорбционной способности (фотоадсорбция). В этой работе, однако, игнорировалось существование так называемой «слабой» связи при хемосорбции, и явление фотодесорбции оставалось при этом за рамками теории. Настоящая работа имеет своею целью выяснение механизма явлений фотоадсорбции и фотодесорбции с точки зрения общих представлений электронной теории хемосорбции.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

В электронной теории хемосорбции было показано, что для молекул данного сорта на данном адсорбенте возможны различные формы хемосорбции, отличающиеся характером связи адсорбированной частицы с решеткой адсорбента [10—12]. Будем рассматривать, для определенности, молекулы, которые в хемосорбированном состоянии являются акцепторами для свободных электронов решетки. (Все дальнейшее в полной мере может быть перенесено на случай донорных молекул. Случай, когда хемосорбированная молекула является одновременно как донором, так и акцептором [12], требует специального рассмотрения.) В случае акцепторных молекул следует различать две формы хемосорбции:

1. «Слабую» хемосорбцию, при которой хемосорбированная частица остается электрически нейтральной и при которой связь между частицей и адсорбентом осуществляется без участия свободного электрона кристаллической решетки;

2. «Прочную» хемосорбцию, при которой хемосорбированная частица удерживает около себя свободный электрон решетки и представляет собой, таким образом, электрически заряженное образование, и при которой этот свободный электрон принимает непосредственное участие в хемосорбционной связи.

Пусть из общего числа N молекул данного сорта, адсорбированных на единице поверхности, при установившемся адсорбционном равновесии $N^- = \eta N$ молекул находятся в состоянии «прочной» связи, а $N^0 = (1-\eta) N$ молекул, следовательно, в состоянии «слабой» связи с решеткой. Очевидно, величина η характеризует собой относительное содержание на поверхности «прочной» формы хемосорбции. Иначе выражаясь, величина η показывает, какова вероятность того, что данная адсорбированная частица будет находиться в состоянии «прочной» связи с поверхностью. В то же время величина η характеризует относительную среднюю продолжительность жизни адсорбированной частицы в состоянии «прочной» связи [10].

Если ограничиться для простоты областью малых заполнений, то условие адсорбционного равновесия имеет вид:

$$N^0 e^{-\frac{q}{kT}} + N^- e^{-\frac{q+v}{kT}} = aP$$

или

$$(1-\eta)\left(1 + \frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}}\right) N = a e^{\frac{q}{kT}} P, \tag{1}$$

где P — давление, и

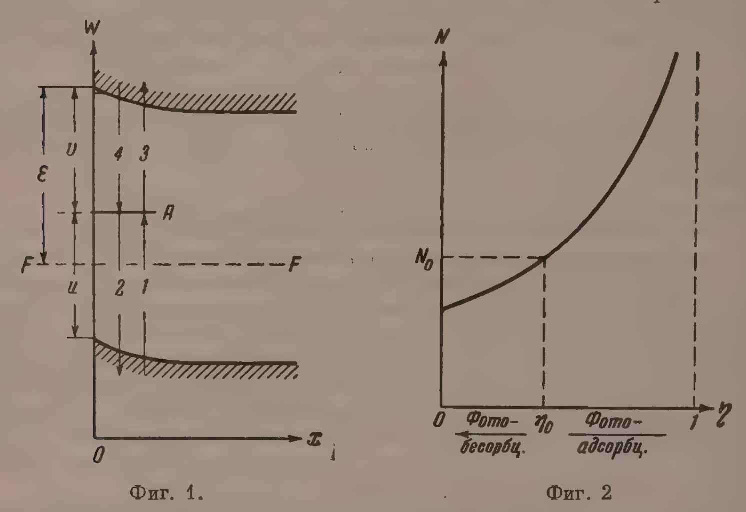
$$a = \frac{a_0}{\sqrt{MkT}}$$

Здесь M — масса адсорбированной частицы, q и $q + v$ — энергии связи в случае «слабой» и «прочной» хемосорбции соответственно.

Мы будем полагать в уравнении (1):

$$\frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}} \ll 1. \tag{2}$$

Условие (2) означает, что десорбируются лишь «слабо» связанные частицы, в то время как частицы, находящиеся в состоянии «прочной» связи



Фиг. 1. Фиг. 2

с поверхностью, практически вовсе не участвуют в десорбции. В случае теплового равновесия, т. е. при отсутствии освещения, условие (2) заведомо выполняется, если электронный газ на поверхности кристалла невырожден. Действительно, в случае теплового равновесия мы имеем [10]:

$$\eta = \eta_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - v}{kT}}} \tag{3}$$

(где v — глубина залегания под зоной проводимости акцепторных уровней A, соответствующих адсорбированным частицам, ε — уровень Ферми на поверхности кристалла, отсчитываемый от дна зоны проводимости, см. фиг. 1), и, следовательно

$$\frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Условие

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \ll 1$$

представляет собой, как известно, условие невырожденности электронного газа.

На основании уравнений (2) и (1) имеем

$$N^0 = a e^{\frac{q}{kT}} P, \tag{4}$$

$$N = \frac{a e^{\frac{q}{kT}}}{1-\eta} P. \tag{5}$$

Мы видим, что величина η характеризует адсорбционную способность поверхности. В дальнейшем будет показано, что освещение вызывает изменение величины η, т. е. под влиянием освещения изменяется вероятность пребывания адсорбированной частицы в состоянии «прочной» связи с поверхностью. Если η увеличивается, мы имеем дело с фотоадсорбцией, уменьшение же η означает фотодесорбцию, как это показано на фиг. 2, на которой значения $\eta=\eta_0$ и $N = N_0$ соответствуют отсутствию освещения.

Примем обозначение

$$\gamma = \frac{1-\eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{\eta}{1-\eta} = \frac{N_0^0}{N_0^-} \frac{N^-}{N^0}, \tag{6}$$

где нижний индекс «о» относится к случаю отсутствия освещения. Легко видеть на основании (4), что при $P = \text{const}$ мы имеем $N^0 = N_0^0$, т. е. поверхностная концентрация «слабо» связанных частиц при включении освещения не изменяется и, следовательно,

$$\gamma = \frac{N^-}{N_0^-}. \tag{7}$$

Таким образом, величина γ показывает, во сколько раз увеличивается концентрация «прочно» связанных частиц под влиянием освещения (при заданном постоянном давлении).

При $P = \text{const}$ имеем:

$$\Delta N = N - N_0 = N^- - N_0^- = N_0^- (\gamma - 1),$$

откуда

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \eta_0 (\gamma - 1). \tag{8}$$

Формула (8) дает относительное изменение заполнения поверхности под влиянием освещения или, говоря иначе, относительное изменение адсорбционной способности. Величина γ зависит от интенсивности и частоты поглощаемого света и от природы адсорбента.

Мы имеем:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{фотоадсорбцию} \ldots\ldots & \text{если } \gamma > 1 \\ \text{фотодесорбцию} \ldots\ldots & \text{если } \gamma < 1 \\ \text{неактивное поглощение} \ldots & \text{если } \gamma = 1 \end{array}\right\} \tag{9}$$

Задача сводится к вычислению γ. Условие (2), как легко видеть на основании (6) и (3), принимает вид:

$$\gamma \ll e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \text{ где } e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \gg 1 \tag{10}$$

(электронный газ на поверхности кристалла при отсутствии освещения предполагается невырожденным). Мы видим, что при фотодесорбции и при неактивном поглощении условие (10) всегда имеет место.

ИЗМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОСВЕЩЕНИЯ

Обозначим через n и n_0 концентрацию свободных электронов на адсорбирующей поверхности, т. е. в плоскости $x = 0$ на фиг. 1, при наличии и при отсутствии освещения соответственно; через p и p_0— те же величины для дырок. Определим вид зависимости

$$\gamma = \gamma\left(\frac{\Delta n}{n_0}, \frac{\Delta p}{p_0}\right),$$

где $\frac{\Delta n}{n_0}$ и $\frac{\Delta p}{p_0}$ — относительные изменения концентраций электронного

и дырочного газа соответственно, вызываемые освещением. Здесь Δn и Δp — световые добавки концентраций:

$$\Delta n = n - n_0,$$
$$\Delta p = p - p_0.$$

Условие электронного равновесия на поверхности при наличии освещения имеет вид:

$$\alpha_1 (1-\eta) N - \alpha_2 p \eta N = \alpha_3 \eta N - \alpha_4 n (1-\eta) N. \tag{11}$$

Первый и второй члены в левой части равенства соответствуют электронным переходам, изображенным на фиг. 1 вертикальными стрелками № 1 и 2 соответственно; члены, стоящие в правой части равенства, соответствуют переходам № 3 и 4. Заметим, что

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \beta_1 e^{-\frac{u}{kT}} \\ \alpha_3 &= \beta_3 e^{-\frac{v}{kT}} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Из уравнения (11) имеем:

$$\frac{\eta}{1-\eta} = \frac{\alpha_1 + \alpha_4 n}{\alpha_3 + \alpha_2 p}. \tag{13}$$

При отсутствии освещения условия электронного равновесия принимают вид (принцип детального равновесия):

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 (1-\eta_0) N_0 - \alpha_2 p_0 \eta_0 N_0 = 0 \\ \alpha_3 \eta_0 N_0 - \alpha_4 n_0 (1-\eta_0) N_0 = 0 \end{aligned}\right\}. \tag{14}$$

Откуда

$$\left.\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{1-\eta_0}{\eta_0} \frac{1}{p_0} \alpha_1 \\ \alpha_4 &= \frac{\eta_0}{1-\eta_0} \frac{1}{n_0} \alpha_3 \end{aligned}\right\}. \tag{15}$$

Подставляя (15) в (13) и принимая обозначение (см. (15) и (12)):

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\alpha_3} \cdot \frac{1-\eta_0}{\eta_0} = \frac{\beta_1}{\beta_2} e^{-\frac{u-v}{kT}} \cdot e^{\frac{\varepsilon - v}{kT}} = \frac{\beta_1}{\beta_2} e^{\frac{\varepsilon - u}{kT}} \tag{16}$$

будем иметь:

$$\frac{\eta}{1-\eta} = \frac{\eta_0}{1-\eta_0} \cdot \frac{\alpha + \frac{n}{n_0}}{1 + \alpha \frac{p}{p_0}},$$

откуда, согласно (6):

$$\gamma = \frac{\alpha + \frac{n}{n_0}}{1 + \alpha \frac{p}{p_0}} = \frac{1 + \alpha + \frac{\Delta n}{n_0}}{1 + \alpha + \alpha \frac{\Delta p}{p_0}}. \tag{17}$$

В соответствии с (9) будем иметь:

$$\left.\begin{aligned} &\text{фотоадсорбцию} \ldots\ldots\ \text{если} \quad \frac{\Delta n}{\Delta p} > \alpha \frac{n_0}{p_0} \\ &\text{фотодесорбцию} \ldots\ldots\ \text{если} \quad \frac{\Delta n}{\Delta p} < \alpha \frac{n_0}{p_0} \\ &\text{неактивное поглощение} \ldots \text{если} \quad \frac{\Delta n}{\Delta p} = \alpha \frac{n_0}{p_0} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Если электронный и дырочный газ на поверхности кристалла при отсутствии освещения невырождены, то

$$n_0 = Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad p_0 = Be^{-\frac{u+v-\varepsilon}{kT}}$$

и, следовательно, согласно (16):

$$\alpha \frac{n_0}{p_0} = \beta e^{-\frac{\varepsilon-v}{kT}}, \qquad (19)$$

где $\beta = \frac{\beta_1}{\beta_3} \frac{A}{B}$ — коэффициент, независящий от ε.

Ответ на вопрос о том будет ли иметь место фотоадсорбция или фотодесорбция зависит, как мы видим, не только от условий освещения, не только от природы адсорбента и адсорбтива, но в то же время, и от биографии образца, подвергаемого освещению, т. е., как это видно из (19), от положения уровня Ферми в неосвещенном образце. При обогащении образца акцепторной примесью, приводящей к снижению уровня Ферми, при прочих равных условиях (и при неизменных условиях освещения) фотодесорбция, как это видно из (18) и (19), может оказаться смененной фотоадсорбцией. При обогащении донорной примесью, сопровождающимся повышением уровня Ферми, наоборот, фотоадсорбция может уступить место фотодесорбции.

Заметим, что если адсорбированные частицы являются не акцепторами, а донорами, то в выражении (17) для γ числитель и знаменатель, как это легко показать, следует поменять местами. При этом так же в (18) меняются местами условия фотоадсорбции и фотодесорбции.

Мы видим, таким образом, что для определения характера и величины эффекта надо знать вызываемое светом относительное изменение концентраций электронного и дырочного газа на поверхности кристалла. Задача сводится к вычислению $\frac{\Delta n}{n_0}$ и $\frac{\Delta p}{p_0}$ как функций ν и I (где ν — частота, I — интенсивность облучающего света). Решение этой задачи существенно зависит от того, каков механизм поглощения света в кристалле.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛЕ

Различные механизмы поглощения света приводят к различным выражениям для интересующих нас величин $\frac{\Delta n}{n_0}$ и $\frac{\Delta p}{p_0}$. Следует различать электронный и экситонный механизмы. В то же время следует отличать объемное поглощение, когда центры поглощения размещены внутри кристалла, от поверхностного поглощения, при котором центры поглощения расположены на поверхности.

Электронный механизм может интерпретироваться в рамках зонной теории. В этом случае акт поглощения сопровождается переводом электрона с более низкого на более высокий энергетический уровень зонной схемы.

При электронном механизме объемного поглощения следует различать «собственное» и «примесное» поглощения. В первом случае центрами поглощения являются регулярные атомы (ионы) кристаллической решетки. В зонной схеме «собственному» поглощению соответствует перевод электрона из валентной зоны в зону проводимости. Во втором случае центрами поглощения служат примесные атомы или структурные дефекты решетки. На зонной схеме «примесное» поглощение изображается как переход электрона из валентной зоны на локальный акцепторный уровень или как переход с локального (донорного) уровня в зону проводимости. Полосы «собственного» поглощения являются достаточно интенсивными и структурно-устойчивыми. Полосы «примесного» поглощения, наоборот, обладают малой интенсивностью и являются структурно-чувствительными.

Электронный механизм поглощения света в кристалле является фотоэлектрически активным механизмом, т. е. приводит к возникновению в кристалле электронного, дырочного или смешанного фототока. Вычисление $\frac{\Delta n}{n_0}$ и $\frac{\Delta p}{p_0}$ для случая электронного механизма объемного поглощения (как для «примесного», так и для «собственного» поглощения) было проведено одним из авторов настоящей статьи. Результаты будут опубликованы дополнительно.

При электронном механизме поверхностного поглощения также следует различать случаи «собственного» и «примесного» поглощения. При «собственном» поглощении центрами поглощения являются собственные атомы или ионы поверхности кристалла. На зонной схеме этому соответствуют переходы электрона из поверхностной валентной зоны в поверхностную зону проводимости (на фиг. 1 эти поверхностные энергетические зоны не изображены). Этот случай рассматривался ранее [9]; при этом, однако, игнорировалась возможность «слабой» связи при хемосорбции. В случае «примесного» поглощения центрами поглощения служат различные структурные дефекты поверхности или примесные (химически чужеродные) атомы, размещенные на поверхности кристалла. В частности, такими центрами могут служить сами адсорбированные на поверхности частицы. «Примесное» поглощение изображается переходом электрона из валентной зоны на поверхностный локальный уровень или с этого уровня в зону проводимости. Поверхностное поглощение может быть выделено из общего поглощения и в принципе может быть наблюдаемо, если иметь дело с агрегатами, обладающими сильно развитой поверхностью, т. е. с агрегатами мелкодисперсными или слоистыми.

Экситонное поглощение, так же как и электронное, может быть объемным или поверхностным. Поверхностный экситон в ионном кристалле отличается от объемного меньшей энергией возбуждения. Это, в конечном счете, есть следствие того, что коэффициент Маделунга для поверхности кристалла всегда имеет меньшее значение, чем для объема. Поверхностный экситон может странствовать по поверхности кристалла, но не может уходить в глубь кристалла.

Экситонное поглощение является фотоэлектрически неактивным: первичный акт поглощения света не сопровождается в этом случае возникновением фототока. Фототок в кристалле может возникнуть, однако, в качестве вторичного эффекта. Действительно, экситоны могут аннигилировать на структурных дефектах решетки, что может сопровождаться ионизацией этих дефектов, приводящей к возникновению фотопроводимости (механизм Лашкарева — Жузе — Рывкина [13, 14]). Заметим, что такими центрами аннигиляции экситона могут служить не только примесные атомы или дефекты решетки, но и чужеродные молекулы, адсорбированные на поверхности кристалла. При этом экситон может снимать заряд с адсорбированной молекулы, что должно приводить к ослаблению ее связи с кристаллом (фотодесорбция) [12, 15, 16]. Именно таков, по-видимому, механизм фотодесорбции кислорода с окиси цинка в опытах Мясникова [17, 18] и Солоницына [7]. Выяснение влияния освещения на адсорбционную способность поверхности при экситонном механизме поглощения света требует специального теоретического исследования.

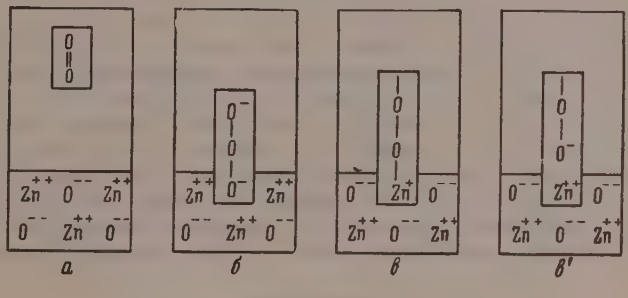
ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Обратимся теперь к вопросу о влиянии освещения на реакционную способность адсорбированных частиц.

Адсорбированная частица обладает различной реакционной способностью в зависимости от того, каков характер ее связи с поверхностью. Было показано [15, 16], что «слабая» и «прочная» связь отличаются тем, что в одном случае частица сидит на поверхности в виде валентно-насыщен-

ного образования, в то время как в другом случае она обладает свободной ненасыщенной валентностью, т. е. представляет собой поверхностный радикал. Частицы, находящиеся в таком состоянии, обладают, естественно, повышенной реакционной способностью.

Таким образом, величина η, представляющая собой «степень связанности» адсорбированной частицы, может рассматриваться в то же время как характеристика реакционной способности адсорбированной частицы. Если под влиянием освещения изменяется величина η для данного сорта частиц, то тем самым изменяется реакционная способность этих частиц. Это может отразиться на скорости гетерогенной реакции, в которой участвуют эти частицы. Таким путем освещение катализатора может приводить к изменению скорости гетерогенной каталитической реакции.



Фиг. 3

В качестве примера рассмотрим случай, когда из общего числа N частиц данного сорта, адсорбированных на единице поверхности, в реакции участвуют (т. е. являются реакционноспособными) лишь те частицы, которые находятся в состоянии «прочной» связи с поверхностью, т. е. $N^* = \eta N$ частиц. Примером может служить молекула O_2, которую в состоянии «слабой» связи можно рассматривать (в первом приближении), как валентно-насыщенное образование и, которая в состоянии «прочной» связи должна представлять собой поверхностный ионорадикал [16]. На фиг. 3,*а* изображена молекула O_2, приближающаяся к кристаллу ZnO. Фиг. 3,*б* соответствует «слабой» хемосорбции, при которой все валентные связи насыщены. Фиг. 3,*в* (или эквивалентная ей фиг. 3,*в*′) соответствует «прочной» хемосорбции, которая осуществляется с участием свободного электрона решетки и при которой одна валентность остается свободной (ненасыщенной).

Если парциальное давление P поддерживать при отсутствии и при наличии освещения одним и тем же, то мы будем иметь на основании (5) и (6):

$$N^* = \frac{\eta}{1-\eta} a e^{\frac{q}{kT}} P = \gamma \frac{\eta_0}{1-\eta_0} a e^{\frac{q}{kT}} = \gamma N_0^*$$

Это вытекает так же непосредственно из (7). Величина γ показывает в данном случае, во сколько раз увеличивается под влиянием освещения число реакционноспособных молекул, адсорбированных на единице поверхности, при прочих неизменных внешних условиях (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Очевидно, скорость гетерогенной реакции, в которой участвуют данные молекулы, оказывается тем самым функцией γ. Это является результатом того, что под влиянием освещения изменяется не только адсорбционная способность катализатора, т. е. заполнение поверхности, соответствующее заданному парциальному давлению, но в то же время и активность катализатора, т. е. скорость реакции, соответствующая заданному заполнению. Если $\Delta n = \Delta p = 0$ (фотоэлектрически неактивное

поглощение света), то согласно уравнению (17) $\gamma = 1$ и освещение вовсе не оказывает влияния на скорость реакции.

Гетерогенные каталитические реакции, ускоряемые или затормаживаемые светом мы будем называть фотокаталитическими реакциями. Заметим, что при экспериментальном исследовании влияния освещения на скорость гетерогенной реакции и при интерпретации полученных результатов следует различать фотокаталитические реакции от обычных фотохимических реакций, протекающих на поверхности. В последнем случае, который является вполне тривиальным, свет поглощается адсорбированными частицами (как и в гомогенных фотохимических реакциях), в то время как в первом случае свет поглощается самим катализатором, в результате чего изменяется активность катализатора по отношению к данной реакции.

Экспериментальные данные по фотокаталитическим реакциям пока весьма немногочисленны. Отметим здесь давно известную [19] фотокаталитическую реакцию разложения и синтеза перекиси водорода, протекающую на окиси цинка. Реакция существенно ускоряется при освещении видимым светом, поглощаемым катализатором и вызывающим в окиси цинка внутренний фотоэлектрический эффект. В последнее время эта фотокаталитическая реакция вновь подробно исследовалась Швабом [20]. Отметим, также недавно появившуюся работу Ритчи и Кэльверта [21], которые обнаружили ускоряющее действие ультрафиолетового света на каталитическую реакцию окисления CO, протекающую на закиси меди.

ВЫВОДЫ

1. На основе общих представлений электронной теории хемосорбции и катализа показано, что адсорбционная способность поверхности и в то же время реакционная способность адсорбированных частиц зависит от относительного содержания на поверхности «прочной» и «слабой» форм хемосорбции, что в свою очередь определяется при прочих равных условиях концентрацией электронного и дырочного газа на поверхности кристалла.

2. Изменение этой концентрации, происходящее под влиянием освещения, приводит к изменению относительного содержания «прочной» формы хемосорбции и тем самым к изменению адсорбционной способности и каталитической активности полупроводника. Иначе говоря, действие света сводится в конечном счете к изменению концентрации свободных валентностей поверхности, ответственных за хемосорбцию и ведущих каталитической процесс.

3. Относительное изменение адсорбционной способности выражено через относительные изменения концентраций электронного и дырочного газов на поверхности кристалла. Установлены критерии фотоадсорбции и фотодесорбции. Рассмотрен вопрос о влиянии освещения на реакционную способность адсорбированных частиц.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hedvall, Zs. f. Phys. Ch., B., 32, 383 (1936).
2. А. Н. Теренин, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 8, 17 (1955).
3. A. Kobayashi, S. Kawaji, J. phys. Soc. Jap. 10, 270 (1955); 11, 369 (1956).
4. D. A. Melnick, J. Chem. Phys., 26, 1136 (1957).
5. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Сб. «Проблемы кинетики и катализа» 8, 34 (1955).
6. Ю. П. Солоницын, Ж. физ. химии, 32, 1241, 2142 (1958).
7. А. Н. Теренин, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 8, 17 (1955).
8. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и Е. А. Сысоев, Докл. АН СССР, 116, 990 (1957).

9. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **27**, 159, 167 (1953).
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 28, 422 (1954).
11. Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский, Ж. физ. химии, 29, 485 (1955).
12. Ф. Ф. Волькенштейн, Вестник МГУ, № 4, 79 (1957); Ж. физ. химии 32, 2383 (1958).
13. В. Е. Лашкарев, Сб. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 324.
14. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, Докл. АН СССР, **77**, 241 (1951).
15. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 8, 79 (1955).
16. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук, **60**, 249 (1956).
17. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 8, 68 (1955).
18. И. А. Мясников, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 192 (1957).
19. E. Baur, C. Neuweiler., Helv. Chim. Acta, **10**, 901 (1927).
20. G. M. Schwab, Adv. in Catalysis. **9**, 239 (1957).
21. W. M. Ritchey, J. G. Calvert, J. Phys. Chem., **60**, 1465 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

А. И. ЛИПИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЦЕПЛЯЕМОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЧУЖЕРОДНОЙ ПОДКЛАДКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Неоднородность поверхности электрода оказывает большое влияние на скорость разряда ионов при электроосаждении металлов. Существенное значение для теории неоднородности имеет установление зависимости величины поляризации электрода не от кажущейся, а от истинной плотности тока с учетом активной растущей поверхности катода [1].

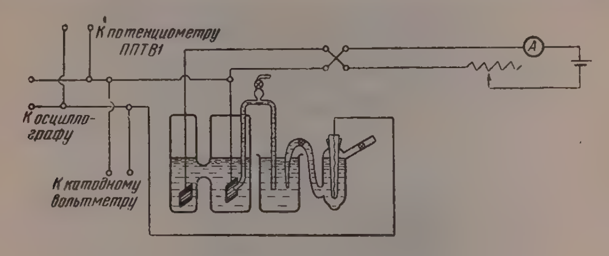
Установление этой зависимости позволило разработать электрохимический метод определения сцепляемости электролитического осадка с основным металлом. Сущность этого метода, согласно Ваграмяну и Царевой [2], состоит в определении активной части поверхности катода по значениям поляризации в момент включения катодного тока. Величина же активной части поверхности катода зависит от качества подготовки поверхности перед осаждением покрытий. По электрохимической методике повышенная поляризация при осаждении металлов обусловлена малой величиной начальной активной поверхности электрода, свободной от окислов и поверхностно-активных веществ. С течением времени электролиза активная часть поверхности электрода увеличивается за счет осаждения металла на катоде. В результате этого имеет место уменьшение величины поляризации до некоторого стационарного значения.

Ваграмян и Царева, применяя электрохимический метод определения сцепления, установили, что обработка медного катода в растворе цианистого калия приводит к увеличению активной части поверхности электрода в момент включения тока и к улучшению сцепляемости медных покрытий из сернокислого электролита. Вопросом определения сцепляемости никеля и цинка электрохимическим методом занимались и некоторые другие авторы [3, 4]. Необходимо отметить, что электрохимический метод применялся до сих пор при определении сцепления электролитических покрытий в узкой области, а именно при осаждении покрытий на одноименные катоды (медь на медь, цинк на цинк). Нами исследована возможность применения электрохимического метода при осаждении цинковых покрытий на алюминиевый сплав АК-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

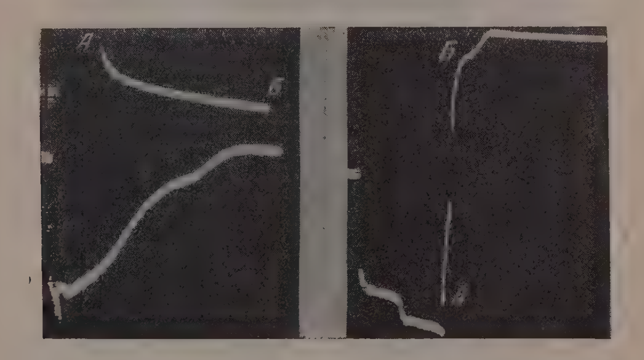
Значение поляризации в момент включения тока и ее последующее изменение определялись на установке, схематически представленной на фиг. 1. Основной частью установки являлся электронный осциллограф, работающий на ждущей развертке и имеющий чувствительность по оси *y* 0,06 *см*/mV и входное сопротивление 450 kΩ. Характер скачка потенциала электрода в момент включения катодного тока фиксировался фотографированием экрана электронного осциллографа на фотопластинку, а величина скачка потенциала рассчитывалась, исходя из его стационарного значения по истечении некоторого времени электролиза. Стационарное значение потенциала определялось при помощи потенциометра

ППТВ-1. Кроме того, величина потенциала электрода, соответствующая каждому моменту времени электролиза, определялась при помощи катодного вольтметра, имеющего входное сопротивление 11 mΩ. При исследовании изменения потенциала электрода в процессе электролиза ток подавался от аккумулятора (12-вольтовая аккумуляторная батарея). Наложение



Фиг. 1. Схема установки

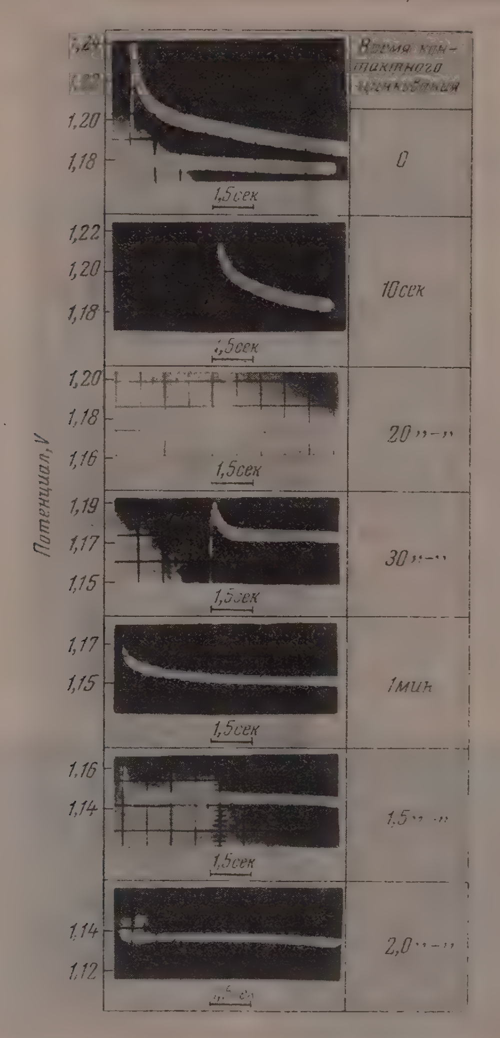
на электрод анодной или катодной поляризации осуществлялось при помощи специального переключателя. Опыты проводились в Н-образном сосуде при объеме раствора в 200 *мл*. Для исследования были взяты цилиндрические образцы, которые запрессовывались в органическое стекло таким образом, что с раствором взаимодействовала лишь торцевая часть образца площадью 0,3 *см*². Осаждение цинка на алюминиевый сплав АК-4 производилось из электролита, имеющего следующий состав: борфтористоводородный цинк 200 *г/л*; борфтористоводородный аммоний 30 *г/л*; солодковый корень 0,5 *г/л* при температуре 20° и плотности тока 5 А/*дм*², рассчитанной на геометрическую поверхность электрода. Выбор этого электролита объясняется тем, что была установлена возможность получения из него высококачественных цинковых покрытий на алюминиевом сплаве после предварительного контактного вытеснения цинка [5].



Фиг. 2. Осциллограммы изменения потенциала электрода при включении катодного тока и в процессе электролиза

На фиг. 2 приведены две характерные осциллограммы изменения потенциала алюминиевого электрода в момент включения тока при электролитическом осаждении цинка из борфтористоводородного электролита приведенного выше состава. На первой осциллограмме при включении катодного тока наблюдается значительный скачок потенциала, характеризующийся точкой *А* на осциллограмме. С течением времени электролиза наблюдается снижение потенциала до некоторого значения, характеризующегося точкой *Б*. На второй осциллограмме при вклю-

чении катодного тока в точке *А* потенциал электрода, приняв некоторое значение, соответствующее точке *Б*, остается на постоянном уровне в течение дальнейшего времени электролиза. Вид скачка потенциала алюминиевого сплава в момент включения тока, а также величина это-

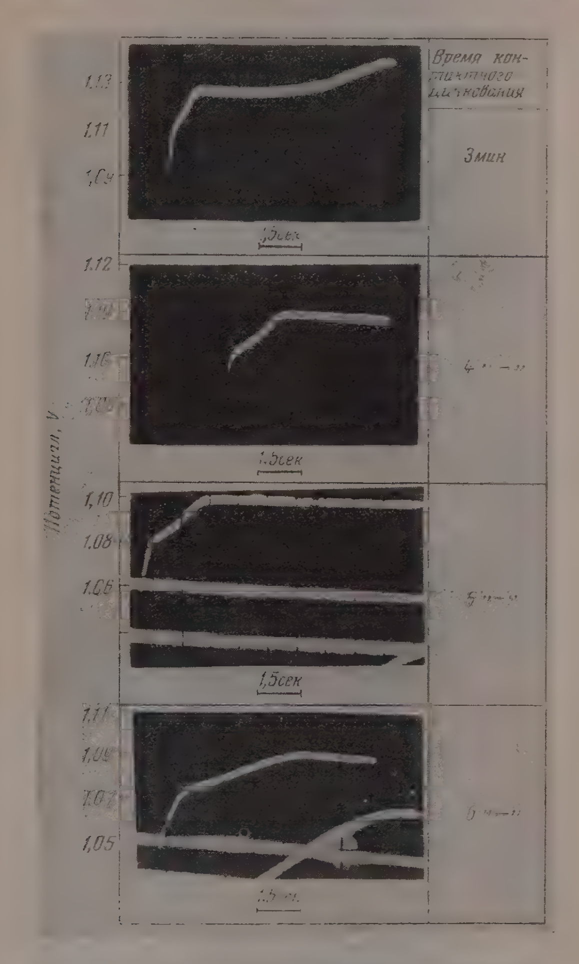


Фиг. 3. Влияние времени выдержки образцов без тока в борфтористоводородном электролите на скачок потенциала (время выдержки от 0 до 2 мин.)

го потенциала зависят от качества предварительной обработки поверхности металла. На фиг. 3 приведены осциллограммы скачков потенциала в момент включения тока и осаждения цинка на образцы, выдержанные в борфтористоводородном электролите без тока различные промежутки времени. На осях отложены значения времени и потенциала.

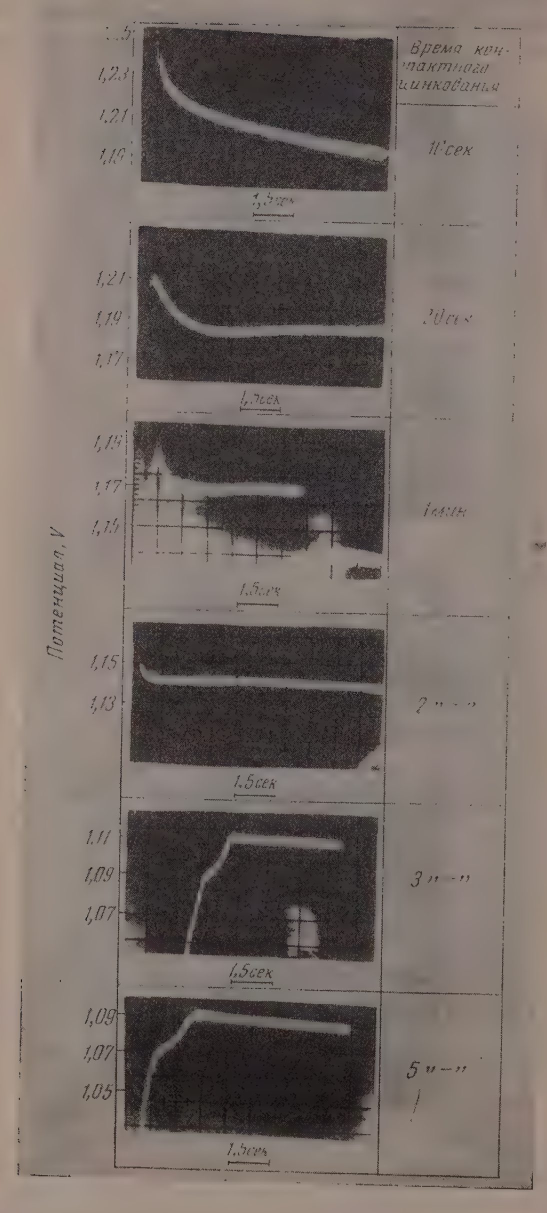
Из представленных фотографий осциллограмм видно, что включение катодного поляризующего тока сразу же после погружения образца в раствор приводит к скачку потенциала в 1,24 V, который с течением

времени электролиза снижается до 1,18 V и менее. При включении катодного тока после 10-секундной выдержки без тока скачок потенциала уменьшается и равен 1,22 V. Потенциал электрода с течением электролиза также имеет тенденцию к снижению. С дальнейшим увеличением времени выдержки образцов без тока величина скачка потенциала уменьшается



Фиг. 4. Влияние времени выдержки образцов без тока в борфтористоводородном электролите на скачок потенциала (время выдержки от 2 до 6 мин.)

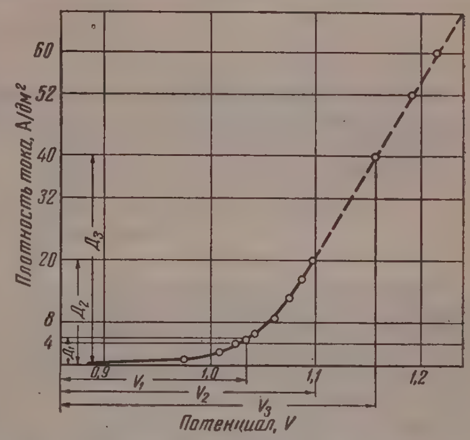
и при 2-минутной обработке скачок потенциала едва заметен. При 3-минутной выдержке образцов без тока (фиг. 4) потенциал электрода, достигнув в момент включения тока величины в 1,13 V, остается в течение 3—4 сек. электролиза на постоянном уровне, затем смещается на незначительную величину в отрицательную область. Указанного явления не наблюдается после 4-, 5- и 6-минутной обработки алюминиевого сплава в борфтористоводородном электролизе без тока и последующем включении электрода на катод. В этом случае по достижении некоторой величины потенциал остается постоянным в течение длительного времени электролиза. Необходимо отметить, что чем больше время выдержки образцов



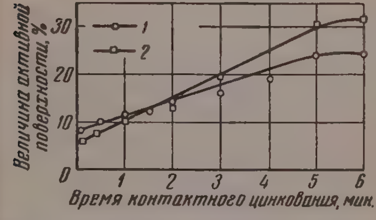
Фиг. 5. Влияние времени выдержки образцов без тока в борфтористоводородном электролите на скачок потенциала (катодный ток включался после анодного растворения контактного покрытия)

в растворе без тока, тем меньше величина скачка потенциала в момент включения тока.

Из приведенных данных следует, что характер и величина скачка потенциала электрода в момент включения тока зависят от предварительной обработки поверхности алюминиевого сплава. При включении катодного тока сразу же после погружения образца в раствор цинк осаждается на поверхность, имеющую окисную пленку, в связи с чем и наблюдается значительный скачок потенциала. Обработка поверхности в растворе борфтористоводородного цинка без тока приводит к растворению окисной пленки и контактному вытеснению цинка алюминиевым сплавом. При времени выдержки без тока в течение от 10 сек. до 2 мин. на поверхности сплава образуется пористое контактное цинковое покрытие, в связи с чем еще имеет место скачок потенциала в момент включения тока. Дальнейшая обработка сплава без тока приводт к образованию на поверхности плотного контактного цинкового покрытия, в результате чего при катодной поляризации имеет место осаждение цинка на цинк. Скачок потенциала в этом случае невелик, что свидетельствует о значительном активировании поверхности в процессе предварительной обработки.



Фиг. 6. Влияние плотности тока на потенциал цинка в цинковом борфтористоводородном электролите



Фиг. 7. Влияние времени контактной обработки на величину активной части поверхности электрода:

— без анодного растворения цинка; 2 — цинк снимался анодно

Аналогичный характер имеют осциллограммы и в том случае, когда слой электролитического цинка осаждался не на контактное цинковое покрытие, а после его анодного растворения в том же электролите. Вид этих осциллограмм представлен на фиг. 5. Из фиг. 5 видно, что чем больше время выдержки образцов без тока (до определенного предела), тем меньше после анодного растворения контактного покрытия скачок потенциала в момент включения тока. Таким образом, и в случае непосредственного осаждения электролитического цинка на алюминиевый сплав при некоторых условиях предварительной обработки достигается высокое качество подготовки поверхности. Высокая активность поверхности обеспечивается за счет того, что при выдержке образцов без тока окисная пленка полностью растворяется, а на поверхности образуется плотный слой контактного цинкового покрытия. В процессе анодного растворения этот слой снимается и электролитический цинк осаждается на поверхность, свободную как от окисной пленки, так и от слоя контактного цинкового покрытия.

По полученным данным с учетом зависимости потенциала электрода от плотности катодного тока производился расчет активной части поверхности электрода при осаждении цинка из борфтористоводородного электролита. Поляризационная кривая для раствора борфтористоводородного

цинка в 200 *г/л* при комнатной температуре представлена на фиг. 6. Потенциал электрода при плотностях тока, включительно 20 *А/дм*², определялся экспериментально. Дальнейший ход кривой строился экстраполированием. Расчет величины активной поверхности электрода производился, исходя из следующего равенства:

$$D_з \cdot S_з = D_р \cdot S_р,$$

где $D_з$— заданная плотность тока; $S_з$— геометрическая площадь электрода (катода); $D_р$— плотность тока, соответствующая на кривой поляризации определенному скачку потенциала; $S_р$— активная (расчетная) поверхность электрода.

Приняв $S_з$ за единицу, получим:

$$S_{расч} = \frac{D_{зад}}{D_{расч}} \cdot 100\,(\%).$$

При подсчете активной поверхности электрода по величинам скачков потенциала в момент включения тока получаются данные, приведенные на фиг. 7, из которых видно, что увеличение времени выдержки образцов без тока приводит к увеличению процента активной поверхности электрода как в случае анодного растворения пленки контактного цинкового покрытия, так и при электролизе непосредственно на пленку. Кроме того, как в том, так и в другом случае полной (100%) активации электрода не достигается. Тем не менее обработка поверхности сплава в растворе борфтористоводородного цинка без тока в течение 4—5 мин. обеспечивает прочное сцепление электролитических цинковых покрытий с алюминиевым сплавом. Это подтверждается при исследовании сцепления методом циклического нагревания и охлаждения образцов, а также сжатием хромированных цилиндрических образцов на 10% их длины.

ВЫВОДЫ

1. Электрохимический метод определения сцепляемости пригоден не только в случае осаждения покрытий на одноименное основание, но и в случае осаждения покрытий на чужеродную подкладку.

2. На основании исследования скачка потенциала в момент включения тока и величины этого потенциала определены оптимальные условия получения прочно сцепленных с основой цинковых покрытий на алюминиевом сплаве АК-4.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, Докл. АН СССР 22, 243 (1939).
2. А. Т. Ваграмян и Ю. С. Царева, Докл. АН СССР 74, 24 (1950).
3. М. И. Морхови К. Н. Харламова, Металлические покрытия в химическом машиностроении, Машгиз, М., 1955.
4. Bertorelle, Eugenio Chim. industr. 35, 556 (1953).
5. А. И. Липин и М. А. Шлугер, Электролитическое нанесение покрытий на алюминиевые сплавы, Изд. Всесоюзного ин-та научной и технической информации, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

М. Г. ШИРМАЗАН и М. Е. ДЯТКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НАПРАВЛЕННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1. НАПРАВЛЕНИЯ И МАКСИМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ 2, 3, 4

В 1940 г. Кимболлом [1] был разработан метод, позволяющий установить, из какого набора атомных функций могут быть получены гибридные орбиты, отвечающие определенной конфигурации связей. Указанный метод, позволяя установить набор атомных функций, отвечающих данной конфигурации связей, оставляет нерешенной обратную задачу, а именно предсказание расположения связей на основании известной электронной конфигурации. Дело в том, что в ряде случаев при одном и том же наборе s, p, d, f электронов возможны различные расположения гибридных орбит. Следует указать, что неоднозначность возникает только в том случае, если одна из возможных групп не является подгруппой другой. Если же данный набор функций может приводить к двум симметриям, из которых одна является подгруппой другой, например C_{3v} и D_{3h}, то легко показать, что орбиты будут обладать не только симметрией C_{3v}, но и D_{3h} и будет осуществляться более высокая симметрия.

Знание набора функций, соответствующих данной конфигурации, ничего не говорит о прочности образующихся связей и не позволяет сравнивать выгодность разных конфигураций, а также различных связей в одной конфигурации, когда имеются неравноценные гибридные орбиты, не переходящие друг в друга при преобразованиях симметрии. В тех случаях, когда с данной симметрией совместимы различные валентные углы, метод теории групп не дает ответа на вопрос о величинах углов. В настоящей работе сделана попытка ответить на эти вопросы, причем в I части рассмотрены координационные числа 2, 3 и 4, а во II части — координационные числа от 5 до 9. Основное предположение при этом состоит в том, что на все эти вопросы можно ответить на основании критерия об образовании связи в направлении максимальной концентрации электронного облака. С этой целью были определены аналитические выражения, направления максимальной концентрации и максимальные значения гибридных орбит. При помощи этих данных можно ответить на вопрос о валентных углах, относительной «прочности» отдельных связей при наличии неэквивалентных связей, а также подойти к проблеме выбора конфигурации. Можно думать, что если данный набор s, p, d, f электронов отвечает нескольким различным симметриям, то будет осуществляться конфигурация с максимальной концентрацией связывающих орбит в направлении связей и наиболее благоприятными углами.

Аналитические выражения гибридных орбит находились следующим образом. Каждая система валентных орбит дает базис для представления группы. При помощи преобразования ряд разбивается на подгруппы, каждая из которых является базисом для неприводимого представления группы. То же относится и к ряду атомных орбит. Сравнение неприводимых представлений системы валентных орбит с представлениями атомных

орбит позволяет установить какая комбинация атомных функций отвечает системе валентных орбит нужной симметрии. Приравнивая атомные и валентные орбиты, принадлежащие к одному и тому же неприводимому представлению с учетом условия нормировки и ортогональности, составлялись уравнения соответствия между валентными и гибридными орбитами. Решая эти уравнения относительно гибридных орбит σ_i, можно найти их аналитические выражения через линейные комбинации атомных орбит. Направления максимальной концентрации и максимальные значения гибридных орбит находились решением уравнений

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \vartheta_i} = 0 \text{ и } \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varphi_i} = 0. \quad (1)$$

Разность между суммой максимальных значений гибридных функций (M) и суммой максимальных значений отдельных, участвующих в гибридизации, одноэлектронных атомных функций, обозначены через Δ. Величина эта, по-видимому, в какой-то мере может служить критерием энергетической выгодности той или иной конфигурации. Ниже приведены вид аналитических выражений, углы между направлениями максимальной концентрации, максимальные значения гибридных орбит и величины Δ * для ряда возможных гибридизаций, отвечающих различным симметриям. Данные Кимболла были дополнены нами в предыдущих работах, где были рассмотрены конфигурации связей с симметриями C_{2v} при координационном числе (к. ч.) 4 (конфигурация $TeCl_4$), C_{3v} при к. ч. 6 (искаженный октаэдр), D_{5h} при к.ч. 7 (пятигранная бипирамида), D_{3h} при к. ч. 8 (трехгранная призма с двумя лишними атомами над центрами треугольных граней) и к. ч. 9 (трехгранная призма с тремя лишними атомами над центрами прямоугольных граней [2—5]).

В ряде случаев при нахождении аналитических выражений для гибридных орбит возможны различные варианты их составления: а) приравнивание отдельных комбинаций σ-функций, принадлежащих к какому-либо неприводимому представлению, отдельным атомным орбитам этого представления; б) приравнивание нормированных линейных комбинаций атомных орбит, принадлежащих данному неприводимому представлению к различным комбинациям σ-функции.

При к. ч. 2 гибридизации sp и sd приводят только к линейному (sp) и угловому (sd) расположению связей. В случае sf, dp и df гибридизации возможно как угловое, так и линейное расположение связей. Однако гибридизации sf_{z^3}, $d_{z^2}p_z$ и $d_{z^2}f_{z^3}$, отвечающие симметрии $D_{\infty h}$, приводят к большему упрочнению связей. Угловое расположение невыгодно, так как приводит либо к малым, либо к отрицательным значениям Δ. Из всех возможных fp гибридизаций положительные Δ дают только $f_{xz^2}p_z$ ($\Delta = 1{,}313$) и $p_x f_{z(x^2-y^2)}$ ($\Delta = 0{,}850$) Гибридизация $f_{xz^2}p_z$ более вероятна также и вследствие большого валентного угла. Возможные гибридизации d^2 и f^2 приводят к малому упрочнению связей. Наиболее выгодными являются $d_{x^2-y^2}d_{xz}$ ($\Delta = 0{,}558$) и $f_{xz^2}f_{z(x^2-y^2)}$ ($\Delta = 0{,}941$) гибридизации.

При к. ч. 3, как правило, более высокая симметрия приводит и к большему упрочнению связей, однако в этом случае встречаются примеры, когда Δ имеет максимальное значение при более низкой симметрии. Например, при наличии dp^2 и sf^2 электронов Δ при симметрии C_{2v} гораздо больше, чем при симметрии D_{3h}, именно это обстоятельство является, по-видимому, объяснением того факта, что ClF_3, в котором связи образованы p^2d-электронами хлора в возбужденном трехвалентном состоянии (s^2p^4d)

* В некоторых случаях Δ отрицательно, что указывает на невыгодность гибридизации. Эти данные в таблицы не включались.

Координационное число 2

Симметрия C_{2v} (фиг. 1)

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a \pm б)$$



Гибридизация	$\angle \sigma_1\sigma_2$	M	Δ
sd_{xz}	90°	2,076	1,216
$sf_{z(x^2-y^2)}$	70°32′	2,102	1,232
p_xp_z	90°	1,732	0
p_xd_{xz}	74°20′	2,295	0,922
$p_xf_{z(x^2-y^2)}$	82°10′	2,277	0,850
$d_{z^2}d_{xz}$	130°53′	2,209	0,246
$d_{x^2-y^2}d_{xz}$	63°26′	2,215	0,558
$d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}$	55°24′	2,395	0,882
$f_{xz^2}p_z$	122°58′	2,641	1,313
$f_{xz^2}d_{xz}$	98°08′	2,752	1,337
$f_{xz^2}f_{z^3}$	145°46′	2,607	0,337
$f_{xz^2}f_{z(x^2-y^2)}$	101°	2,572	0,941
$f_{x(x^2-y^2)}d_{xz}$	54°10′	2,153	0,279
$f_{x(x^2-y^2)}f_{z(x^2-y^2)}$	49°50′	2,359	0,515

Симметрия $D_{\infty h}$ (фиг. 2)

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a \pm б)$$



Гибридизация	$\angle \sigma_1\sigma_2$	M	Δ
sp_z	180°	1,932	1,132
sf_{z^3}	180°	2,578	1,510
d	180°	2,806	1,644
$d_{z^2}f_{z^3}$	180°	3,453	2,024

имеет Т-образную форму $\begin{array}{c} F \\ | \\ F - Cl - F \end{array}$ с двумя валентными углами по 90° и одним углом 180° (симметрия C_{2v}), а не более симметричную конфигурацию с симметрией D_{3h}. Гибридизации *dsp* и *fds* приводят к значительным упрочнениям. В этих случаях более выгодными гибридизациями являются такие, когда два направления максимальной концентрации валентных орбит направлены по прямой, а третье перпендикулярно к ним. Такая конфигурация возможна у трехвалентных соединений Cu, Ag, Au и у Se и J, если у них в возбужденном состоянии имеются один *d*, один *s* и один *p* валентные электроны.

Из четырех возможных *spf* гибридизаций, приводящих к симметрии C_{2v} наиболее выгодными являются гибридизации, составленные из

Координационное число 3

Симметрия D_{3h} (фиг. 3)

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} a + \frac{2}{\sqrt{6}} б$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}} a - \frac{1}{\sqrt{6}} б \pm \frac{1}{\sqrt{2}} в$$

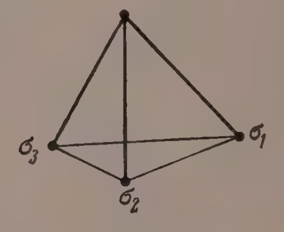


Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений гибридных функций	M	Δ
sp_xp_y	120°	1,991	1,509
$sd_{xy}d_{x^2-y^2}$	120°	2,159	1,605
$sf_{xz^2}f_{yz^2}$	120°	1,900	0,237
$d_{z^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	120°	2,226	0,570
$d_{z^2}p_xp_y$	120°	2,059	0,477
$f_{x(x^2-y^2)}p_xp_y$	120°	2,622	2,311
$f_{x(x^2-y^2)}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	120°	2,653	1,996

Симметрия C_{3v} (фиг. 4)

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} a + \frac{2}{\sqrt{6}} б$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}} a - \frac{1}{\sqrt{6}} б \pm \frac{1}{\sqrt{2}} в$$



Гибридизация	$\angle\sigma_1\sigma_2$	M	Δ
$sd_{xz}d_{yz}$	75°30′	2,158	1,602
$sf_{xz^2}f_{yz^2}$	52°50′	2,399	1,734
$sf_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	90°	2,187	1,617
$p_zp_xp_y$	90°	1,732	0
$d_{z^2}d_{xz}d_{yz}$	50°04′	2,177	0,423
$p_zd_{xz}d_{yz}$	66°26′	2,324	1,368
$p_zf_{xz^2}f_{yz^2}$	49°38′	2,686	1,864
$p_zf_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	83°06′	2,221	0,981
$d_{z^2}f_{xz^2}f_{yz^2}$	43°30′	2,684	1,354
$f_{x(x^2-y^2)}d_{xz}d_{yz}$	94°22′	2,157	0,508
$f_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}$	35°	2,562	0,578
$f_{z^3}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	112°24′	2,726	1,598
$f_{x(x^2-y^2)}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	100°16′	2,363	1,054

Симметрия C_{2v} (фиг. 5)

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}a + \frac{2}{\sqrt{6}}б$$

$$\sigma_{1,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}a - \frac{1}{\sqrt{6}}б \pm \frac{1}{\sqrt{2}}в$$

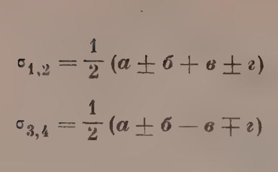
Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений функций		M		Δ
	$\sigma_1\ \sigma_3$ $\sigma_1\ \sigma_2$	$\sigma_1\ \sigma_2$	σ_3	$\sigma_1,\ \sigma_2$	
$sf_{xz^2}f_{y(x^2-y^2)}$	151°23′	57°14′	1,900	2,633	1,844
$sf_{x(x^2-y^2)}f_{yz^2}$	116°12′	127°36′	2,285	2,442	1,847
$sf_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	160°	40°	2,285	2,285	1,673
sp_xd_{xy}	139°50′	80°20′	1,991	2,467	2,257
$sp_yd_{z^2}$	90°	180°	2,403	2,258	1,951
$sp_yd_{x^2-y^2}$	90°	180°	2,158	2,592	2,674
$sp_xf_{yz^2}$	121°41′	116°38′	1,991	1,924	0,876
$sp_xf_{y(x^2-y^2)}$	151°27′	57°06′	1,991	2,671	2,510
$sp_yf_{xz^2}$	118°22′	123°16′	1,900	1,969	0,875
$sp_yf_{x(x^2-y^2)}$	115°56′	128°08′	2,285	2,489	2,440
$sd_{z^2}f_{yz^2}$	90°	180°	2,403	2,179	1,294
$sd_{z^2}f_{y(x^2-y^2)}$	90°	180°	2,403	2,513	2,102
$sd_{x^2-y^2}f_{yz^2}$	90°	180°	2,158	2,513	2,017
$sd_{x^2-y^2}f_{y(x^2-y^2)}$	90°	180°	2,158	2,847	2,825
$sf_{xz^2}d_{xy}$	139°30′	81°	1,900	2,433	1,599
$sf_{x(x^2-y^2)}d_{xy}$	126°15′	107°30′	2,285	2,692	2,642
$p_xp_yd_{z^2}$	129°15′	101°30′	1,913	2,037	0,287
$p_xp_yd_{x^2-y^2}$	103°05′	153°50′	2,581	2,129	1,439
$p_xp_yf_{x^2-y^2}$	121°34′	116°52′	2,707	2,411	1,974
$p_xd_{z^2}d_{xy}$	141°33′	76°54′	1,913	2,573	1,155
$p_xd_{x^2-y^2}d_{xy}$	154°10′	51°40′	2,581	2,466	1,909

s, p_x, $f_{y(x^2-y^2)}$ и s, p_y, $f_{x(x^2-y^2)}$ валентных электронов. В этих случаях выгодны и валентные углы между максимальными направлениями гибридных функций. Для гибридизации fdp наиболее выгодной является гибридизация $p_xd_{x^2-y^2}f_{y(x^2-y^2)}$.

При координационном числе 4 электронные конфигурации sp^3, d^3s, fp^3, fd^3 приводят к тетраэдрическому расположению направлений максимальных значений валентных орбит; из d^3s-, fp^3- и fd^3-орбит можно получить также гибридные орбиты с симметриями C_{4v}, C_{3v} и C_{2v}, но Δ максимально при симметрии T_d. Для электронных конфигураций dsp^2 и f^2ds Δ максимально при симметрии D_{4h}. При электронных конфигурациях dp^3, d^3p, fsp^2, fd^2s, f^2dp, f^2p^2, fdp^2, f^3d, fd^2p, f^3p, которые могут приводить к симметриям C_{3v}, C_{4v} и C_{2v} Δ при симметрии C_{4v} или C_{2v} заметно больше, чем при C_{3v}. Полученные данные указывают на невыгодность конфигурации в виде неправильного тетраэдра. При наличии одного f, одного d, одного p и одного s электронов макси-

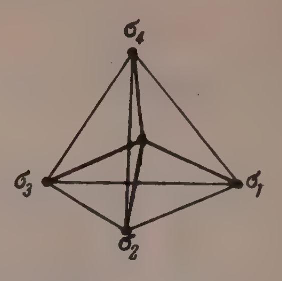
Координационное число 4

Симметрия T_d (фиг. 6)



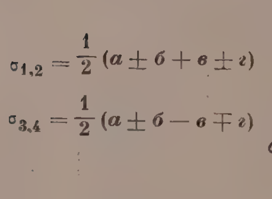
$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(а \pm б + в \pm г)$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2}(а \pm б - в \mp г)$$



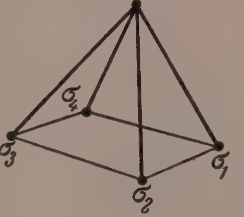
Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений функции	M	Δ
$sp_zp_xp_y$	109°28′	2,000	1,804
$sd_{xz}d_{yz}d_{xy}$	109°28′	2,436	2,936
$f_{xyz}p_zp_xp_y$	109°28′	2,484	2,768
$f_{xyz}d_{xz}d_{yz}d_{xy}$	109°28′	2,921	3,904

Симметрия C_{4v} (фиг. 7)



$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(а \pm б + в \pm г)$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2}(а \pm б - в \mp г)$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных концентраций	M	Δ
$sd_{xy}d_{xz}d_{yz}$	70°31′	2,436	2,936
$sf_{xyz}p_xp_y$	75°58′	2,522	3,652
$sf_{xyz}d_{xz}d_{yz}$	65°35′	2,815	4,416
$sf_{xyz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	58°38′	2,658	3,198
$sf_{xyz}f_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	82°10′	2,504	2,861
$d_{z^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	51°28′	2,178	0,668
$p_zp_xp_yd_{xy}$	85°48′	2,310	2,108
$p_zd_{xy}d_{xz}d_{yz}$	63°42′	2,476	,364
$p_zd_{xy}f_{xz^2}f_{yz^2}$	45°08′	2,704	2,686

мальные концентрации гибридных орбит образуют конфигурацию, обладающую только симметрией C_{2v}. Из возможных гибридизаций Δ максимально при $sp_xf_{z^3}d_{xy}$ гибридизации.

При гибридизации четырех d-электронов максимальные концентрации гибридных орбит направлены к углам основания четырехгранной пира-

Симметрия D_{4h} (фиг. 8)

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(а \pm б + в \pm г)$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2}(а \pm б - в \mp г)$$

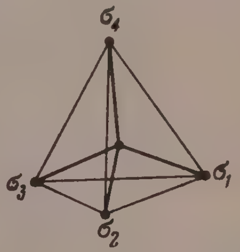
Гибридизация	Углы между максимальными значениями гибридных функций	M	Δ
$sd_{xy}p_xp_y$	90°	2,693	4,372
$sd_{xy}f_{xz^2}f_{yz^2}$	90°	2,614	3,057
$sd_{xy}f_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	90°	2,571	3,165

Симметрия C_{3v} (фиг. 9)

$$\sigma_4 = \frac{1}{2}а + \frac{\sqrt{3}}{2}б$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}а - \frac{1}{2\sqrt{3}}б + \frac{2}{\sqrt{6}}в$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{2}а - \frac{1}{2\sqrt{3}}б - \frac{1}{\sqrt{6}}в \pm \frac{1}{\sqrt{2}}г$$

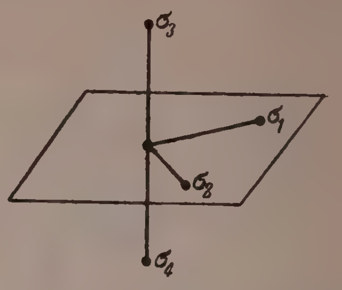


Гибридизация	Углы между орбитами		M		Δ
	$\sigma_4\sigma_2$, $\sigma_4\sigma_3$, $\sigma_4\sigma_1$	$\sigma_2\sigma_3$, $\sigma_3\sigma_1$, $\sigma_1\sigma_2$	σ_4	$\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	
$sp_zd_{xz}d_{yz}$	136°21′	73°26′	2,0	2,441	2,719
$sp_zd_{xy}d_{x^2-y^2}$	99°06′	117°32′	2,0	2,120	2,756
$sd_{z^2}p_xp_y$	90°	120°	2,436	2,237	2,447
$sd_{z^2}d_{xz}d_{yz}$	126°29′	87°20′	2,436	1,992	1,304
$sd_{z^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	90°	120°	2,436	2,404	2,540
$sp_zf_{xz^2}f_{yz^2}$	149°52′	51°32′	2,0	2,752	3,062
$sp_zf_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	122°50′	93°22′	2,0	2,373	2,443
$sd_{z^2}f_{xz^2}f_{yz^2}$	90°	120°	2,436	2,146	1,176
$sd_{z^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	120°19′	96°44′	2,436	2,159	1,733
$sf_{z^3}p_xp_y$	112°35′	106°12′	2,792	2,137	2,093
$sf_{z^3}d_{xz}d_{yz}$	127°40′	86°34′	2,792	2,294	2,156
$sf_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	104°27′	113°58′	2,792	2,238	1,988
$sf_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}$	154°40′	43°30′	2,792	2,505	2,199
$sf_{z^3}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	122°40′	93°36′	2,792	2,418	2,456
$p_zd_{z^2}p_xp_y$	104°46′	113°44′	2,802	1,848	0,914
$p_zd_{z^2}d_{xz}d_{yz}$	156°11′	40°46′	2,802	2,448	2,306
$p_zd_{z^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	99°46′	117°10′	2,802	1,977	0,893
$p_zf_{z^3}d_{xz}d_{yz}$	130°52′	81°49′	3,157	2,346	1,945
$p_zf_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	112°12′	106°36′	3,157	2,012	0,943
$d_{z^2}f_{z^3}d_{xz}d_{yz}$	136°17′	72°58′	3,409	2,003	0,664
$d_{z^2}f_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	115°31′	102°48′	3,409	1,877	0,286

Симметрия C_{2v} (фиг. 10)

а) $\sigma_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(а \pm в)$ в) $\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}а + \frac{1}{2}б \pm \frac{1}{\sqrt{2}}в$

$\sigma_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{2}}(б \pm г)$ $\sigma_{3,4} = \frac{1}{2}а - \frac{1}{2}б \pm \frac{1}{\sqrt{2}}г$



Гибридизация	Углы между максимальным направлением гибридных орбит		M		Δ
	$\sigma_1\sigma_2$	$\sigma_3\sigma_4$	$\sigma_1\sigma_2$	$\sigma_3\sigma_4$	
$sd_{x^2-y^2}d_{xz}p_y$	а) 90°	180°	2,076	2,594	2,736
	в) 70°31′	180°	2,436	2,693	3,654
$sp_xd_{xz}d_{xy}$	78°28′	78°28′	2,512	2,512	3,444
$sd_{z^2}p_zd_{xy}$	180°	90°	2,842	2,428	3,636
$sd_{z^2}d_{xz}p_y$	121°30′	180°	2,385	2,292	2,450
$sd_{x^2-y^2}p_zd_{xy}$	78°28′	45°	2,024	2,153	1,750
$sp_xd_{xz}f_{yz^2}$	78°28′	105°50′	2,512	1,936	1,997
$sp_xf_{z^3}d_{xy}$	171°08′	78°28′	2,404	2,512	2,518
$sd_{z^2}f_{z^3}d_{xy}$	180°	90°	3,489	2,428	4,016
$p_xd_{z^2}p_zp_y$	а) 180°	90°	2,806	1,732	1,644
	в) 158°20′	109°28′	2,424	2,059	1,534
$p_xd_{x^2-y^2}p_zp_y$	90°	180°	1,732	2,594	1,520
$p_xd_{z^2}d_{xz}d_{xy}$	130°53′	74°20′	2,209	2,294	1,166
$p_xd_{x^2-y^2}d_{xz}d_{xy}$	63°26′	74°20′	2,215	2,294	1,478
$d_{z^2}d_{x^2-y^2}p_zd_{xy}$	180°	45°	2,806	1,936	1,644
$d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xz}p_y$	130°53′	180°	2,209	2,594	1,766
$d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{xy}$	90°	63°26′	2,160	2,215	0,706
$p_xd_{z^2}p_zf_{y(x^2-y^2)}$	180°	55°06′	2,806	2,553	2,927
$p_xd_{z^2}f_{z^3}p_y$	180°	90°	3,450	1,732	2,018
$p_xd_{x^2-y^2}p_zf_{y(x^2-y^2)}$	90°	180°	1,732	2,849	1,671
$d_{z^2}f_{xz^2}p_zp_y$	180°	98°54′	2,806	2,076	1,833
$p_xd_{z^2}f_{z^3}d_{xy}$	180°	74°20′	3,450	2,294	2,938
$d_{x^2-y^2}f_{xz^2}d_{xz}p_y$	180°	98°08′	2,594	2,752	2,857
$d_{z^2}f_{xz^2}f_{z^3}f_{y(x^2-y^2)}$	180°	55°24′	3,450	2,483	2,662
$d_{z^2}f_{x(x^2-y^2)}f_{z^3}f_{yz^2}$	180°	110°	3,450	2,367	2,430

миды или образуют конфигурацию с симметрией C_{2v}. Различие в Δ настолько мало (0,668 при симметрии C_{4v} и 0,706 при симметрии C_{2v}), что высказаться в пользу той или иной конфигурации затруднительно. Обе конфигурации невыгодны также с точки зрения валентных углов.

ВЫВОДЫ

1. Получены аналитические выражения гибридных орбит при координационных числах 2, 3 и 4 и симметриях C_{2v}, $D_{\infty h}$, D_{3h}, C_{3v}, T_d, C_{4v}, D_{4h}.

2. На основании аналитических выражений найдены направления максимальной концентрации и максимальные значения гибридных функций.

Сопоставление сумм максимальных значений функций позволяет подойти к вопросу о выборе той или иной симметрии.

3. Для симметрий, совместимых с разными значениями валентных углов вычислены значения углов между направлениями максимальной концентрации.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
30.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kimball, J. Chem. Phys. 8, 188 (1940).
2. М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина, Ж. физ. химии 23, 492 (1953).
3. М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина. Докл. АН СССР, 80, 755 (1952)
4. М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина, Докл. АН СССР 77, 75 (1951)
5. М. Е. Дяткина, Ж. физ. химии 20, 363 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Изучению механизма и кинетики образования двуокиси углерода при взаимодействии атомов кислорода с окисью углерода посвящен ряд работ [1—11]. Большинство авторов приходят к выводу о том, что двуокись углерода в этой реакции образуется в результате тримолекулярных столкновений. Однако имеются также соображения [9, 11] и о бимолекулярном механизме этой реакции. Относительно кинетики этой элементарной реакции или, вернее, о константе скорости существуют также различные данные.

Целью настоящей работы является получение новых сведений о механизме и константе скорости реакции образования двуокиси углерода из атомов кислорода и окиси углерода на основе нового метода [12]. Согласно этому методу абсолютное значение константы скорости реакции $O + CO \xrightarrow{k_1} CO_2$ в случае бимолекулярного процесса может быть определено опытным путем из уравнения

$$\frac{1}{(CO_2)_к} = \frac{1}{(O)_0} + \frac{k_0 + k_0'''(O)_0 M}{k_1 (O)_0 (CO)_0}, \quad (1)$$

где $(CO_2)_к$ — конечная концентрация молекул CO_2; $(O)_0$— начальная концентрация атомов кислорода; $(CO)_0$ — начальная концентрация молекул CO; k_0— суммарная константа скорости линейной гибели атомов кислорода; k_0''' — константа скорости квадратичной гибели атомов кислорода; M — концентрация третьей частицы. В случае, если этот процесс является тримолекулярным:

$$O + CO + M \xrightarrow{k_2} CO_2 + M,$$

то константа k_2 будет определяться из уравнения:

$$\frac{1}{(CO_2)_к} = \frac{1}{(O)_0} + \frac{k_0 + k_0'''(O)_0 (M)}{k_2 (M) (O)_0 (CO)_0}. \quad (2)$$

В общем случае, когда суммарный эффект определяется как бимолекулярной, так и тримолекулярной реакцией, получается уравнение:

$$\frac{1}{(CO_2)_к} = \frac{1}{(O)_0} + \frac{k_0 + k_0'''(O)_0 (M)}{[k_1 + k_2 (M)] (O)_0 (CO)_0}. \quad (3)$$

Из этого уравнения определяется сумма $k + k_2\ (M) = k$. Уравнения (1—3) представляют собой уравнения прямой, если по оси ординат откладывать величины $1/(CO_2)_к$, а по оси абсцисс $1/(CO)_0$. Величины k_1, $k_2\ M$ и их сумма определяются из отрезка на оси ординат и тангенса угла наклона, при условии, что сумма $k_0 + k_0'''(O)_0(M)$ известна. Ввиду необходимости знания численного значения этой суммы в наших условиях, были проведены соответствующие измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим картину явлений, протекающих в каком-то элементе объема сосуда, схематически изображенного на фиг. 1 предыдущего сообщения [13]. Через сосуд с постоянной скоростью струи w протекают атомы кислорода вместе с молекулярным кислородом или парами воды, из которых при помощи электроразряда эти атомы получаются. В любой элемент объема, обозначим его через Sdx, где S — площадь поперечного сечения сосуда, а dx—элемент длины, в условиях струи поступает атомный кислород, который частично расходуется на рекомбинацию, частично на реакцию. Неизрасходованный атомный кислород выносится струей дальше. В стационарных условиях скорость притока атомов кислорода должна быть равна скорости расхода.

Скорость притока атомов можно записать в виде:

$$(\mathrm{O})\, wS,$$

где (O) — концентрация атомов кислорода. Скорость гибели на стенке пропорциональна концентрации атомов в первой степени и площади сосуда. Поэтому скорость рекомбинации атомов на стенке можно записать в виде:

$$k_0'\,(\mathrm{O})\, \sigma dx,$$

где k'_0— константа скорости рекомбинации атомов кислорода на стенке; σ — периметр сосуда.

Квадратичная рекомбинация атомов кислорода в объеме происходит в результате тройных столкновений атомов с молекулой:

$$\mathrm{O} + \mathrm{O} + M \xrightarrow{k_0'''} \mathrm{O}_2 + M.$$

Поэтому скорость квадратичной рекомбинации атомов в элементе объема можно записать в виде:

$$k_0'''\,(\mathrm{O})^2\,(M)\, Sdx,$$

где k_0''' — константа скорости квадратичной рекомбинации атомов кислорода в объеме; (M) — концентрация третьей частицы (несущий газ).

Кроме того, может иметь место реакция атомов кислорода в объеме с газами, выходящими из разряда. В случае получения атомов кислорода из разряда в молекулярном кислороде таким газом является молекулярный кислород. В случае получения атомов кислорода из разряда в парах воды такими продуктами являются пары воды, гидроксил, водород и кислород. Скорость этой реакции в элементе объема запишем в виде:

$$k_0''\,(\mathrm{O})\,(M_1)\, Sdx,$$

где k''_0— константа скорости линейной гибели в объеме; (M_1) — концентрация газа, с которым идет реакция атомов. В том случае, когда атомный кислород получается из молекулярного, k_0'' является константой реакции $\mathrm{O} + \mathrm{O}_2 + M \rightarrow \mathrm{O}_3 + M$. В случае получения атомов кислорода из паров воды k_0'' является константой реакции $\mathrm{O} + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{H}$ или $\mathrm{O} + \mathrm{O}_2 + M \rightarrow \mathrm{O}_3 + M$.

Скорость выноса атомов запишем в виде:

$$\left[(\mathrm{O}) + \frac{\partial(\mathrm{O})}{\partial x}\, dx\right] wS,$$

где $\frac{\partial(\mathrm{O})}{\partial x}\, dx$ — полное изменение концентрации атомов кислорода. Из условия стационарности получаем:

$$(\mathrm{O})\, wS = k_0'\,(\mathrm{O})\, \sigma dx - k_0''\,(M_1)\,(\mathrm{O})\, Sdx - k_0'''\,(\mathrm{O})^2\,(M)\, Sdx + \left[(\mathrm{O}) + \frac{\partial(\mathrm{O})}{\partial x}\, dx\right] wS. \qquad (4)$$

или

$$w\frac{d(\mathrm{O})}{dx} = -k_0(\mathrm{O}) - k_0'''(M)(\mathrm{O})^2 \tag{5}$$

где k_0 — суммарная константа линейной гибели атомов

$$k_0 = k_0'\frac{\sigma}{S} + k_0''(M_1).$$

После интегрирования уравнения (5) получим выражение концентрации атомов кислорода, как функции длины, в виде:

$$(\mathrm{O})_x = \frac{k_0(\mathrm{O})_0 e^{-\frac{k_0 x}{w}}}{k_0 + k_0'''(M)(\mathrm{O})_0\left(1 - e^{-\frac{k_0 x}{w}}\right)} \tag{6}$$

или

$$\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x} = e^{\frac{k_0 x}{w}} + \frac{k_0'''(M)(\mathrm{O})_0}{k_0} e^{\frac{k_0 x}{w}} - \frac{k_0'''(M)(\mathrm{O})_0}{k_0}, \tag{7}$$

где $(\mathrm{O})_0$ — начальная концентрация атомов кислорода при $x = 0$, а $(\mathrm{O})_x$ — концентрация атомов на расстоянии x.

Интегрирование уравнения (5) проведено в предположении независимости концентрации молекул (M) и (M_1) от рассмотрения x. Из (7) видно, что отношение $\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x}$ в общем случае есть экспоненциальная функция от x. Однако эта функция может быть заменена линейной функцией в том случае, когда $\frac{k_0 x}{w} < 1$. Действительно, разлагая в ряд $e^{\frac{k_0 x}{w}}$ и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, получим:

$$e^{\frac{k_0 x}{w}} \simeq 1 + \frac{k_0 x}{w}$$

и

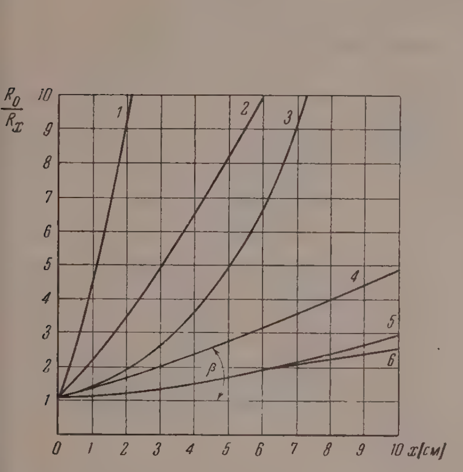
$$\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x} = 1 + \frac{x}{w}[k_0 + k_0'''M(\mathrm{O})_0]. \tag{8}$$

Таким образом, определив опытным путем отношение $\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x}$ при разных x и построив график зависимости $\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x}$ от x, в случае линейной зависимости можно из наклона прямой получить величину суммы $k_0 + k_0'''M(\mathrm{O})_0$ поскольку

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{k_0 + k_0'''M(\mathrm{O})_0}{w}.$$

С целью получения константы гибели атомов в том случае, когда на опыте не получается линейной связи между $\frac{(\mathrm{O})_0}{(\mathrm{O})_x}$ и x, был проведен анализ уравнения (7). На фиг. 1 представлен полученный расчетным путем график уравнения (7) при разных значениях параметров $\frac{k_0}{w}$ и $\frac{k_0'''M(\mathrm{O})_0}{k_0}$, при тех значениях x, которые близки к опытным. Из этого графика видно, что экспоненциальное уравнение (7) удовлетворительно заменяется линейным уравнением в случаях 4 и 6 (почти до значения $x = 10$), в случае 2 также можно заменять кривую прямой

вплоть до значений $x = 5$. Эти три случая соответствуют тем условиям, когда преобладает квадратичная гибель атома. Здесь можно пользоваться уравнением (8) для расчета суммарной константы гибели. Однако, как видно из фиг. 1, в случаях 3 и 5 уравнение (7) нельзя заменить уравнением (8); здесь преобладающей гибелью является линейная.



Фиг. 1. График зависимости величин $\frac{R_0}{R_x}$ от x при различных параметрах $\frac{k_0}{w}$ и $\frac{k_0'''M(O)_0}{k_0}$ соответственно:

1 — 0,3 и 10; 2 — 0,1 и 10; 3 — 0,3 и 0,1; 4 — 0,03 и 10; 5 — 0,1 и 0,1; 6 — 0,03 и 3,5

Фиг. 2. График зависимости $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x при различных параметрах $\frac{k_0}{w}$ и $\frac{k_0'''M(O)_0}{k_0}$ соответственно:

1 — 0,3 и 10; 2 — 0,1 и 10; 3 — 0,3 и 0,1; 4 — 0,03 и 10; 5 — 0,1 и 0,1; 6 — 0,03 и 3,5.

На фиг. 2 представлен полученный также расчетным путем график зависимости величин $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x при тех же значениях параметров $\frac{k_0}{w}$ и $\frac{k_0'''M(O)_0}{k_0}$ что и на фиг. 1. Порядковые номера фиг. 1 соответствуют номерам фиг. 2. Из фиг. 2 видно, что в тех случаях, где линейная гибель не играет существенной роли по сравнению с квадратичной, т. е. при $\frac{k_0'''M(O)_0}{k_0} \gg 1$ на графиках не получается прямой, идущей из начала координат, а получаются кривые. Наоборот, в случае преобладания линейной гибели над квадратичной, т. е. $\frac{k_0'''M(O)_0}{k_0} \ll 1$ получаются прямые линии, идущие из начала координат.

Таким образом, в случае преобладания линейной гибели константу k_0 можно рассчитать из графика зависимости $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x. В этом случае уравнение (7) принимает вид:

$$\frac{(O)_0}{(O)_x} = e^{\frac{k_0 x}{w}}$$

и, следовательно,

$$\lg\frac{(O)_0}{(O)_x} = \frac{k_0 x}{w}\cdot 0{,}43. \quad (9)$$

Определив опытным путем отношение $\frac{(O)_0}{(O)_x}$ и построив график завис мости $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x, получим уравнение прямой, идущей из начала коо динат. Величину k_0 в этом случае получим из тангенса угла накло прямой согласно уравнению (9):

$$k_0 = 2{,}3w\lg\gamma. \qquad (1$$

Кроме того имеется промежуточный случай, т. е. когда

$$\frac{k_0'''(M)(O)_0}{k_0} \simeq 1.$$

В этом случае уравнение (7) принимает вид:

$$\frac{(O)_0}{(O)_x} = 2e^{\frac{k_0x}{w}} - 1. \qquad (1$$

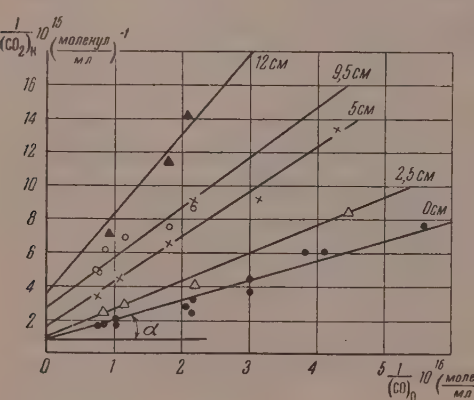
Определив опытным путем отношение $\frac{(O)_0}{(O)_x}$ и построив график зависим сти $\lg\frac{\frac{(O)_0}{(O)_x}+1}{2}$ от x, получим уравнение прямой, из тангенса угла н клона которой можно определить величину k_0, а следовательно, $k_0'''(M)(O)_0$ по формуле:

$$k_0 = 2{,}3w\,\mathrm{tg}\,\varphi. \qquad (1$$

Все сказанное выше относительно метода определения констант гибе атомов кислорода является общим и сохраняет силу для любого друго атома или радикала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

На фиг. 3 представлены опытные данные, полученные в сосуде, с: матически изображенном на фиг. 1 предыдущего сообщения [13]. Э данные получены при температуре 421° K, давлении $P_{O_2} = 4{,}2$ *мм* рт. с и скорости струи $w = 200$ *см/сек*. Сосуд имел длину нагреваемой час 35 *см* и диаметр 1,75 *см*. М лекулярный кислород, под ваемый в разрядную трубк получался из предварител но высушенного и откаче ного вакуумной установк $KMnO_4$. Такой кислород б свободен от примесей к водорода, так и азота и имел влаги. Измерение н личества $(CO)_0$ в кажд опыте производилось при п мощи калиброванной колб крана-вентиля и ртутно манометра по расходу оки углерода за единицу вр мени.

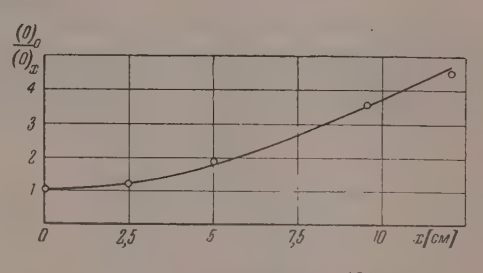


Фиг. 3. Зависимость величин $\frac{1}{(CO_2)_к}$ от $\frac{1}{(CO)_0}$ при разных значениях x

Величина $(CO_2)_к$ опре лялась по количеству С собранной за единицу вр мени в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Прежде всего отмети что в условиях наших опытов не улавливается сколько-нибудь измерим количеств озона. Во всяком случае количества CO_2, при подаче в с

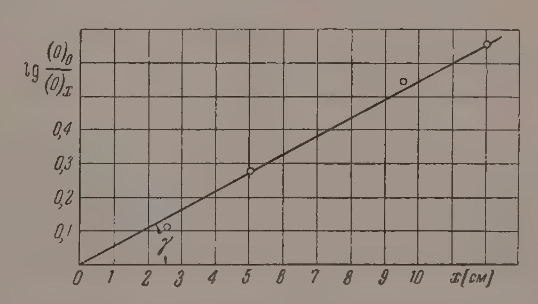
суд CO, оказываются по меньшей мере на два порядка больше, чем количества O_3 без подачи CO. Кроме того, для получения воспроизводимых результатов, перед каждым опытом проводилась обработка сосуда продуктами из разряда в парах воды.

Из фиг. 3 видно, что все полученные опытным путем точки удовлетворительно укладываются на соответствующие прямые линии. Цифры на каждой прямой означают расстояние в сантиметрах от центра сопла, из которого поступают атомы кислорода, до места ввода молекул CO. Согласно уравнению (1), отрезки, отсекаемые на оси ординат каждой прямой, есть величины, обратные концентрациям атомов кислорода в месте впуска CO. Таким путем, взяв отношение величин соответствующих отрезков, можно получить значения $\frac{(O)_0}{(O)_x}$ при разных x. На фиг. 4 представлены результаты измерений зависимости величин $\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x по данным фиг. 3. Такой вид кривой указывает на преобладание линейной гибели над квадратичной. В таком случае для вычисления константы скорости линейной гибели k_0 следует пользоваться графиком зависимости $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x и формулой (10).



Фиг. 4. Зависимость величин $\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x

На фиг. 5 представлены результаты измерений такой зависимости по данным фиг. 3. Как видно из фиг. 5, получилась прямая линия, идущая из начала координат. Таким образом из фиг. 5 по уравнению (10) получаем значение $k_0 = 26$ *сек*$^{-1}$ при $T = 421°$ K, $P_{O_2} = 4{,}2$ *мм* рт.ст. и $w = 200$ *см/сек*. Серии измерений, аналогичные измерениям, представленным на фиг. 3 и 5, но приведенные при других температурах, дали следующие значения величин k_0: при $T = 503°$ K, $P_{O_2} = 3{,}3$ *мм* и $w = 245$ *см/сек*, $k_0 = 31{,}5$ сек$^{-1}$; при $T = 540°$ K, $P_{O_2} = 4$ *мм* и



Фиг. 5. Зависимость величин $\lg\frac{(O)_0}{(O)_x}$ от x

$w = 225$ *см/сек*, $k_0 = 32$ сек$^{-1}$; при $T = 550°$ K, $P_{O_2} = 3{,}3$ *мм* и $w = 185$ *см/сек*, $k_0 = 34$ сек$^{-1}$. Максимальная погрешность измерений величин k_0 оценивается в 20%.

Поскольку прямые линии, изображенные на фиг. 3, описываются уравнениями (1—3), и поскольку мы сделали вывод о преобладании линейной гибели над квадратичной, то величины k_1, $k_2(M)$ или их сумма получаются

соответственно из $\operatorname{tg}\alpha = \frac{k_0}{k(\text{O})_0}$ и отрезка на оси ординат, отсекаемого соответствующей прямой. Заметим, что этот отрезок представляет собой величину $1/(\text{O})_0$.

Результаты измерений величины $k = k_1 + k_2\,(M)$ при разных температурах приведены в таблице. Максимальная погрешность в определении величин k оценивается в 50%. Полученные результаты позволяют представить величину константы скорости элементарной реакции $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ в виде:

$$k = 3\cdot 10^{-15}\sqrt{T}e^{-\frac{3000}{RT}}\ см^3\cdot сек^{-1}.$$

Малая энергия активации, получающаяся в наших опытах, согласуется с недавними заключениями Хартека и Дондеса [14] о том, что эта реакция имеет либо энергию активации (1÷3) *ккал*, либо очень малый стерический множитель. О преобладании линейной гибели над квадратичной свидетельствует также численная оценка величины $k_0'''(\text{O}_2)(\text{O})_0$ и сравнение ее с величиной k_0, полученной нами на опыте.

Таблица

Температура в °К	421	503	540	550
k в $мл\cdot сек^{-1}\cdot 10^{15}$	1,75	4,10	4,3	5,0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Большинство авторов считает, что образование CO_2 из O и CO происходит в результате тримолекулярной реакции

$$\text{O} + \text{CO} + M \xrightarrow{k_2} \text{CO}_2 + M.$$

Если с этим согласиться, то из наших измерений получается следующее значение величины k_2:

$$k_2 = 3\cdot 10^{-32}\sqrt{T}e^{-\frac{3000}{RT}} см^6\cdot сек^{-1}.$$

В то же время число тройных столкновений для этой реакции, вычисленное по формуле Касселя, составляет

$$z_3 = 0{,}91\cdot 10^{-32}\sqrt{T}.$$

Следовательно, получается, что в этом случае, стерический множитель $\varepsilon_3 \simeq 3$, т. е. больше единицы. Такой результат указывает скорее на то, что не тройные столкновения ответственны за образование CO_2. Это тем более становится ясным, если еще принять во внимание правило Вигнера, согласно которому реакция $\text{O} + \text{CO} + M \rightarrow \text{CO}_2 + M$ как реакция, идущая с изменением суммарного спина, должна идти с малым стерическим множителем.

Если же считать, что измеренная нами величина константы скорости обусловлена бимолекулярным процессом, то затруднения с правилом Вигнера отпадают, поскольку стерический множитель для бимолекулярной реакции получается равным $\varepsilon_1 = 2\cdot 10^{-4}$. Вместе с тем принятие бимолекулярного механизма вызывает свои затруднения, поскольку при двойных столкновениях возникает возбужденная молекула CO_2^*, которая имеет малое время жизни, в течение которого не успевает произойти излучение. Однако Гордон и Найп [11] на основе анализа возможных энергетических состояний молекулы CO_2, образованной бимолекулярным столкновением CO и O при

ходят к выводу о существовании одного возможного случая, из имеющихся многих, когда молекула CO_2^* может перейти из неустойчивого состояния в устойчивое без распада на CO и O. В условиях наших опытов, возможно, осуществляется именно этот случай, поскольку мы наблюдаем голубое свечение зоны реакции. Свечение зоны реакции наблюдали также Бройда и Гейдон [9], хотя эти авторы заключают о тримолекулярном процессе образования CO_2^*.

Против тримолекулярного процесса образования CO_2 из CO и O и за бимолекулярный свидетельствует факт резкой зависимости от давления соотношения скоростей образования озона из O_2 и O и CO_2 из CO и O. Если бы образование CO_2 происходило по тримолекулярному закону, то отношение скоростей при разных давлениях должно было бы сохраняться примерно постоянным. Однако если в опытах Джексона [3], Грота [5] и Диксона — Льюиса [8], проведенных при атмосферном давлении и разных температурах, скорости образования озона всегда больше, чем скорости образования CO_2, то в наших опытах, при давлениях 4—5 *мм* рт. ст. наоборот скорости образования CO_2 больше скоростей образования озона. В наших опытах озон образуется в количествах на два порядка меньших, чем CO_2. Этот опытный факт можно объяснить только тем, что механизмы образования озона и двуокиси углерода разные. Но поскольку установлено, что механизм образования озона тримолекулярный, то механизм образования CO_2 следует принять как бимолекулярный.

Изложенные выше соображения в пользу бимолекулярного механизма образования CO_2 сохраняют свою силу только в том случае, если при образовании CO_2 в условиях наших опытов, не имеет место реакция на стенке. Поэтому, не удовлетворившись прежними [7] опытами, указывающими на то, что образование CO_2 идет в объеме, а не на стенке, мы поставили дополнительные опыты. В этих дополнительных опытах сравнивались количества CO_2, получающиеся в одних и тех же условиях, но с разными стенками сосуда. В одном случае определялась скорость накопления CO_2 в сосуде с чистой стенкой, в другом случае в реакционный сосуд вводилась медная фольга, плотно прижатая к стенкам.

Если бы образование CO_2 происходило на стенке, то введение медной фольги не приводило бы к существенным изменениям скорости реакции. Из того факта, что в опытах с медной фольгой резко уменьшается образование CO_2, и именно на два порядка, то мы делаем заключение об объемном процессе образования CO_2. Действительно, на медной фольге резко увеличивается гибель атомов кислорода по сравнению с гибелью на чистом стекле, поэтому для объемного процесса в условиях опытов с медной фольгой остается меньше атомов кислорода. Таким образом, и опыты с набивкой реакционного сосуда стеклом [7] и опыты с помещением медной фольги в реакционный сосуд говорят об одном и том же, а именно, об объемном процессе образования CO_2 в условиях наших измерений константы скорости.

Полученные результаты не вступают в противоречие с данными других авторов и позволяют получить некоторые сведения о константах скоростей элементарных реакций атомов кислорода. В частности, используя данные Бенсона и Оксворзи [15] относительно константы скорости реакции образования озона из O и O_2 в объеме, сопоставив эти данные с нашими измерениями величины $k_0 = 26$, можно заключить, что в условиях наших опытов (низкие давления и температуры), процесс гибели атомов кислорода в результате реакции с молекулой кислорода с образованием озона не играет существенной роли по сравнению с другими процессами гибели атомов. Среди этих других процессов могут быть только гибель на стенке и реакция $O + O_3 \rightarrow 2O_2$. Относительно константы гибели атомов кислорода на стенке имеются очень разнообразные данные. На основе

измерений Линнетта и Марсдена [16] можно получить следующие значения константы скорости гибели атомов на поверхности пирексового стекла: $k_0' = 1{,}38$ *см* · *сек*$^{-1}$ при 20°; $k_0' = 2{,}3$ *см* · *сек*$^{-1}$ при 200° и $k_0' = 2{,}05$ *см* · *сек*$^{-1}$ при 100°.

По данным Хартека и Дондеса [17] константа скорости гибели атомов кислорода на стеклянной вате составляет величину $k_0' = 1{,}15 \cdot 10^3$ *см* · *сек*$^{-1}$ при 100°. Авраменко [7] определил эту константу для поверхности молибденового стекла и получил $k_0' = 1{,}5 \cdot 10^3 e^{-\frac{5000}{RT}}$ *см* · *сек*$^{-1}$. Такое разнообразие данных свидетельствует о том, что константа скорости гибели атомов кислорода на поверхности зависит, по-видимому, от свойств поверхности и в зависимости от этих свойств может изменяться в широком интервале.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Кондратьеву за ценную дискуссию.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения констант скоростей гибели атомов и радикалов.

2. Образование двуокиси углерода при взаимодействии атомов кислорода и окиси углерода обусловлено объемным бимолекулярным процессом, имеющим небольшую энергию активации и малый стерический множитель.

3. Измерена константа скорости этой элементарной реакции при разных температурах.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Harteck, U. Kopsch, Z. phys. Chem. (B) 12, 327 (1931).
2. K. H. Geib, P. Harteck, Ber. Deutsch. chem. Ges. 66, 1815 (1932).
3. W. F. Jackson, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2631 (1934).
4. В. Попов, Acta Physicochim. USSR 3, 223 (1935).
5. W. Groth, Z. phys. Chem. (B) 37, 315 (1937).
6. В. Н. Кондратьев, «Спектроскопическое изучение химических газовых реакций», Изд. АН СССР, М., 1944.
7. Л. И. Авраменко, Ж. физ. химии 23, 790 (1949).
8. G. Dixon-Lewis, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. 49, 756, 766 (1953).
9. H. P. Broida, A. G. Gaydon, Trans. Faraday Soc. 49, 1190 (1953).
10. D. Garvin, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1523 (1954).
11. A. S. Gordon, R. H. Knipe, J. Phys. Chem. 59, 1160 (1955).
12. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова и Л. М. Постников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 277.
13. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955 386; Ж. физ. химии 30, 763 (1956).
14. P. Harteck, S. Dondes, J. Chem. Phys. 26, 1734 (1957).
15. S. W. Benson. A. E. Oxworthy, J. Chem. Phys. 26, 1718 (1957).
16. J. W. Linnett, D. G. H. Marsden, Proc. Roy. Soc. A 234, 489 (1956).
17. P. Harteck, S. Dondes, J. Chem. Phys. 21, 2940 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

В. Л. ЛЕВШИН, Х. И. МАМЕДОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО и С. Д. ПУСТИЛЬНИКОВА

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИФЕНИЛА И ИХ КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ

Многие из высокомолекулярных соединений нефти флуоресцируют в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Особенно сильно флуоресцируют те из них, в молекулах которых содержатся конденсированные системы ароматических и гетероциклических колец. Флуоресценцией нефти можно воспользоваться для анализа ее состава; поэтому исследование спектров флуоресценции сложных высокомолекулярных соединений, содержащихся в нефти, приобретает большую актуальность. Между тем, в настоящее время почти совсем не имеется подобного рода данных. Без наличия же сведений о форме спектров флуоресценции отдельных типов высокомолекулярных соединений нечего и пытаться применять люминесцентный метод анализа к исследованию сложных многокомпонентных смесей, какими являются высококипящие фракции нефти.

Настоящее исследование имеет целью пополнить наши сведения о влиянии отдельных элементов структуры молекул веществ, входящих в состав нефти, на их спектры флуоресценции. В качестве объектов исследования были взяты углеводороды гомологического ряда дифенила, начиная с самого дифенила, т. е. соединения, в котором два бензольных кольца непосредственно соединены между собою, и кончая дифенилпентаном, в котором два бензольных кольца соединены между собой алифатическим мостиком, состоящим из 5 CH_2-групп. Кроме того, были изучены также аналоги этого ряда углеводородов, в молекуле которых одна CH_2-группа алифатического мостика замещена на атом кислорода или серы. Следовательно, ставилась цель, выяснить, как влияет на характер спектров флуоресценции соединений этого класса длина алифатического мостика, а также наличие в нем атома кислорода или серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты 9 индивидуальных соединений, строение и свойства которых приведены в таблице. Спектры флуоресценции этих соединений были исследованы в растворе изооктана. Для всех этих соединений сняты спектры флуоресценции при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. При низкой температуре диффузные широкие полосы сильно суживаются, а некоторые расщепляются на ряд узких полос. Спектры флуоресценции исследованных соединений расположены в ультрафиолетовой области, поэтому для регистрации спектров была выбрана фотографическая методика исследования. При освещении ультрафиолетовым светом у некоторых веществ визуально наблюдается слабое фиолетовое свечение, у других свечение не наблюдается вовсе.

Таблица

Строение и свойства исследованных соединений

Наименование и структура соединения	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	Содержание в %	
					C	H
Дифенил $C_6H_5 - C_6H_5$	—	—	—	70	—	—
Дифенилметан $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$	—	—	94 (4)	27,8—28	92,79	7,33
Дифенилэтан $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - C_5H_5$	—	—	—	51,4—52	—	—
Дифенилпропан $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$	0,9785	1,5608	135—135,5 (4)	—	91,47	8,46
Дибензильный эфир $C_6H_5 - CH_2 - O - CH_2 - C_6H_5$	1,0427	1,5622	124,9—125,5 (2)	—	84,79	7,07
Дибензилсульфид $C_6H_5 - CH_2 - S - CH_2 - C_6H_5$	—	—	—	50,5—51	78,59	6,60
Дифенилпентан $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$	0,9603	1,5462	176—177 (3)	—	90,95	9,00
Дифенилдиэтиловый эфир $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$	1,0129	1,5480	157—157,4 (4)	—	84,96	7,93
Дифенилдиэтилсульфид $C_6H_5 - CH_2CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$	1,0495	1,5841	185—185,5 (5)	—	79,12	7,80
Дифенилсульфид $C_6H_5 - S - C_6H_5$	1,6325	1,1125	112,5(2,5)	—	77,42	5,42

Спектры излучения этих соединений были исследованы при помощи кварцевого спектрографа ИСП-66. Регистрация спектров проводилась на фотопластинку «спектральный тип 1» с марками почернения. При пересчете интенсивности полос были сделаны поправки на спектральную чувствительность фотопластинки. Возбуждающие лучи лампы ПРК-4, проходящие через конденсатор и толстый слой газового (хлор с бромом) фильтра, с максимумом пропускания при 250—280 $m\mu$, падали на переднюю стенку кюветы с раствором исследуемого вещества. Для получения спектров излучения при низкой температуре образец помещался в специальный сосуд Дьюара с кварцевыми окошками.

Интенсивность спектров исследованных соединений при комнатной и низкой температурах дана в произвольных масштабах. С понижением температуры до температуры кипения жидкого азота, яркость излучения сильно растет, примерно в 10—20 раз по сравнению с комнатной температурой, вследствие этого длительность съемки спектра сокращалась с ~2—4 час. до 10—15 мин. Растворы исследованных веществ при температуре кипения жидкого азота представляют собой белую замороженную массу.

Приведенные в таблице соединения, были синтезированы следующими методами. Дифенилметан получен в результате взаимодействия хлористого бензила с бензолом в присутствии амальгамы алюминия. Дифенилэтан — из хлористого бензила в условиях реакции Гриньяра. 1,3-Дифенилпропан был получен гидрированием 1,3-дифенилпропана, синтезированного из магнийбромбензола и 1-фенил-3-бромпропилена по методике Тиффено [1]. Дибензиловый эфир получался по реакции Гриньяра из бромбензола и дибромдиметилового эфира [2]. Дифенилсульфид получался взаимодействием бензола и хлористой серы в присутствии $AlCl_3$ [3]. Дибензилсульфид был синтезирован действием спиртового раствора сернистого натрия на хлористый бензил [4]. 1,5-Дифенилпентан получался гидрированием 1,5-дифенилпентана, который синтезирован аналогично дифенилпропену, из 1-фенил-3-бромпропена-1 и фенилэтилбромида. Ди-

фенилдиэтиловый эфир был получен, аналогично дибензиловому, из хлористого бензила и дибромдиметилового эфира. Дифенилдиэтилсульфид получался аналогично дибензилсульфиду, действием спиртового раствора сернистого натрия на фенилэтилбромид.

Спектры люминесценции дифенила и его гомологов. Для выявления закономерностей в спектрах флуоресценции дифенилового ряда сравнивались спектры флуоресценции веществ с последующим увеличением CH_2-групп между двумя бензольными кольцами. На фиг. 1 приведены спектры флуоресценции растворов дифенила (кривая *1*) при комнатной температуре. Максимумы спектра выражены достаточно отчетливо, но лежат на сплошном фоне (при 303, 314, 326 $m\mu$). Кроме этих основных максимумов в спектре замечаются слабо выраженные горбы при 294, 318, 340 и 354 $m\mu$. Основные данные, полученные нами, хорошо согласуются с результатами других авторов [5].

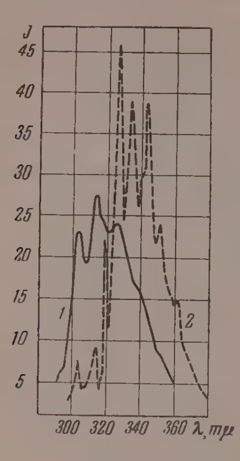
При температуре жидкого азота колебательная структура спектра свечения дифенила в растворе выражается значительно яснее (кривая *2*) и основные интенсивные полосы выявляются в более длинноволновой области, по сравнению со спектром при комнатной температуре. Интенсивность хорошо выраженных коротковолновых максимумов кривой *1* при низкой температуре значительно уменьшается, по сравнению с другими полосами этого спектра, т. е. распределение интенсивности полос спектра при низкой температуре совершенно иное, чем при комнатной температуре. По отношению к последнему наблюдается очень небольшое смещение всего спектра в длинноволновую область. В основном, спектр дифенила в растворе при температуре жидкого азота характеризуется резко выраженными пиками при 304; 314; 319,9; 328; 335; 341; 344; 351; 362 $m\mu$.

Введение между бензольными кольцами одной CH_2-группы, т. е. переход от дифенила, в котором два бензольных кольца соединены непосредственно, к дифенилметану, вызывает сильное изменение в спектре флуоресценции. На фиг. 2 (кривая *1*) представлен спектр флуоресценции дифенилметана при комнатной температуре. В этом спектре только один максимум (при 284 $m\mu$) выражен достаточно резко, остальные же пики (при 273, 278, 290, 302 $m\mu$) выражены слабо.

Сравнение спектров излучения дифенила и дифенилметана, при комнатной температуре, показывает, что введение между бензольными кольцами группы CH_2 вызывает значительное смещение спектра в ультрафиолетовую область. В спектре флуоресценции дифенилметана при температуре жидкого азота, кроме коротковолновых полос, на значительном расстоянии проявляются новые полосы с хорошей колебательной структурой, фиг. 2 (кривая *2*). Интенсивность выявленных длинноволновых полос (347; 361; 366; 383; 396; 399; 406; 414,5; 447 $m\mu$) повышается с увеличением длины волны. Таким образом, спектр дифенилметана при температуре жидкого азота характеризуется наличием двух групп полос — длинноволновых и коротковолновых, лежащих на значительном расстоянии друг от друга при 277, 285, 290 $m\mu$ и 347; 361; 366; 383; 396; 399; 414,5; 447 $m\mu$. Понижение температуры вызывает изменение относительной интенсивности полос первой коротковолновой группы; наиболее интенсивной становится самая коротковолновая полоса при 277 $m\mu$. Длинноволновые группы полос являются системой полос фосфоресценции и имеет большое сходство с полосами фосфоресценции бензола и его метилзамещенных гомологов.

Полосы дифенилметана при комнатной температуре расположены в области полос бензола и напоминают полосы его гомологов. По-видимому, это происходит вследствие слабого взаимодействия между π-электронами двух фенильных групп, так как они разделены CH_2-группой. Дальнейшее удлинение алифатического мостика между фенильными группами при переходе от дифенилметана к 1,2-дифенилэтану, сопряжено с появ-

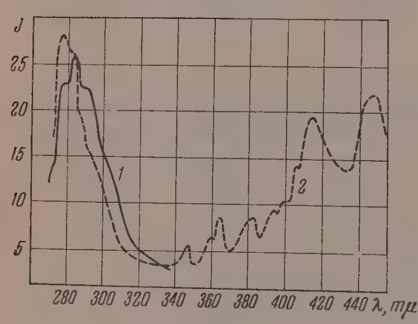
лением новых специфических максимумов. В спектре флуоресценции дифенилэтана (фиг. 3, кривая *1*) при комнатной температуре четко выявляются максимумы при 276, 283, 292, 310, 323, 335 $m\mu$. Коротковолновые полосы его спектра по положению хорошо совпадают с полосами дифенил-



Фиг. 1

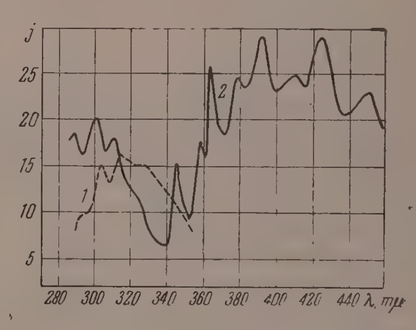


Фиг. 3

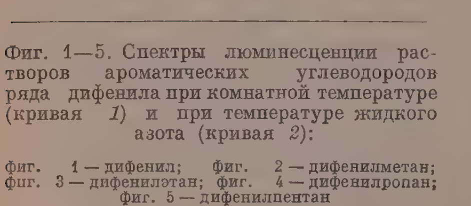




Фиг. 2

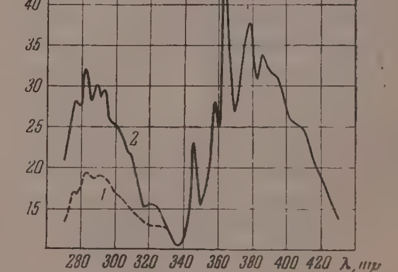


Фиг. 4



Фиг. 1—5. Спектры люминесценции растворов ароматических углеводородов ряда дифенила при комнатной температуре (кривая *1*) и при температуре жидкого азота (кривая *2*):

фиг. 1 — дифенил; фиг. 2 — дифенилметан; фиг. 3 — дифенилэтан; фиг. 4 — дифенилпропан; фиг. 5 — дифенилпентан



Фиг. 5

метана. Кроме того, в спектре дифенилэтана обнаруживаются полосы с максимумами 310, 323, 335 $m\mu$, о которых не сообщалось в более ранней работе [5]. В спектрах флуоресценции дифенилэтана при температуре жидкого азота (фиг. 3, кривая *2*) ясно выражены полосы при длинах волн: 275, 280, 283, 291, 301 $m\mu$ и 335, 354, 372 $m\mu$. Кроме указанных полос

в более длинноволновой части спектра замечаются очень слабые многочисленные полосы. В общих чертах подобие спектров дифенилметана и дифенилэтана наблюдается и при температуре жидкого азота. Длинноволновая составляющая часть спектра с резкими максимумами 335, 354, 372 *mμ* расположена примерно на 100 *mμ* ближе к коротковолновым полосам по сравнению с дифенилметаном и развита значительно сильнее, чем у последнего. При низкой температуре распределение интенсивности между полосами спектра резко меняется — повышается относительная интенсивность коротковолновых полос и понижается длинноволновых.

Дальнейшее увеличение длины алифатического мостика между двумя бензольными кольцами до $—CH_2—CH_2—CH_2$ — сопряжено со значительным усложнением спектра флуоресценции (фиг. 4). При комнатной температуре (кривая *1*) в спектре флуоресценции дифенилпропана колебательная структура выражена слабее, чем у дифенилэтана и спектр его целиком смещен в длинноволновую область; основные максимумы лежат при 293, 304, 315, 327 *mμ*. При температуре жидкого азота (кривая *2*) выявляются резкие максимумы, разделяющиеся на 2 группы полос; при 289,5; 302, 311,5 *mμ* и при 346,7; 359,2; 365,9; 380, 395,2; 413,2; 425,1; 456,8 *mμ*; группы снова расположены на значительном расстоянии друг от друга. Коротковолновые максимумы при 289,5; 302; 311,5 *mμ*; выявляющиеся четко при низкой температуре, смещены по сравнению с максимумом при комнатной температуре в коротковолновую область. Как видно из приведенного перечня полос, в спектре дифенилпропана при температуре жидкого азота имеется значительное количество резко выраженных характеристических полос, по которым можно определить его присутствие в сложной смеси. Увеличение в алифатическом мостике числа CH_2-групп с трех до пяти не очень сильно влияет на спектр флуоресценции.

В спектре на фоне диффузно выраженных широких полос, при комнатной температуре (фиг. 5, кривая *1*), выявляются максимумы при 275, 283, 292 *mμ*. При температуре жидкого азота (фиг. 5, кривая *2*) в спектре флуоресценции дифенилпентана выявляются две группы очень резких полос при 276, 282, 289, 293, 322 *mμ* и при 345,1; 358,6; 365,3; 379,1; 387,5; 394,5; 413,2 и 424 *mμ*.

Спектры люминесценции производных дифенила с кислородом в соединительной цепи. Введение в алифатический мостик, соединяющий два бензольных кольца, гетероатома (О) сильно сказывается на характере спектра (фиг. 6). Так, например, спектр флуоресценции дибензилового эфира

$$C_6H_5—CH_2 — O — CH_2—C_6H_5$$

имеет совершенно другой вид, чем спектр дифенилэтана

$$C_6H_5—CH_2 — CH_2 —C_6H_5$$

Спектр флуоресценции дибензилового эфира при комнатной температуре (кривая *1*) состоит из очень широкой полосы 360—440 *mμ*, с максимумом при 397 *mμ*. При низкой температуре в спектре флуоресценции выявляются две группы полос, сильно отличающихся по интенсивности. Резкие пики лежат при 347,4; 366 *mμ* и при 396,5; 425,5; 458; 477,2 *mμ* (кривая *2*). Спектр люминесценции, наблюдающийся при комнатной температуре (с широким максимумом ~397 *mμ*), при понижении температуры смещается в длинноволновую область. Увеличение в алифатическом мостике числа CH_2-групп с двух до четырех, симметрично расположенных

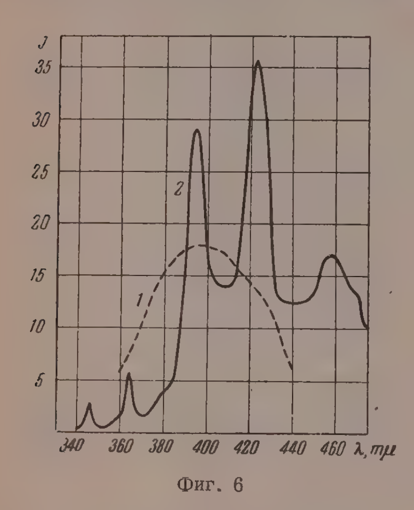
по отношению к кислороду,— CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2 — сильно влияет на спектр.

При комнатной температуре в спектре флуоресценции дифенилдиэтилового эфира

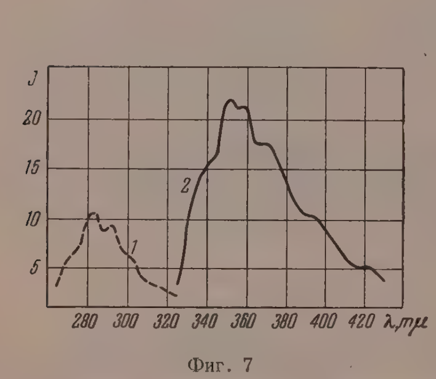
$$C_6H_5-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

выявляются полосы в более коротковолновой (при 275, 282, 391, 300 $m\mu$) области по сравнению с предыдущим соединением фиг. 7 (кривая *1*). При температуре жидкого азота общая яркость флуоресценции раствора дифенилдиэтилового эфира сильно возрастает; в спектре имеются характерные полосы с максимумами при 340, 351, 358, 370, 394 $m\mu$.

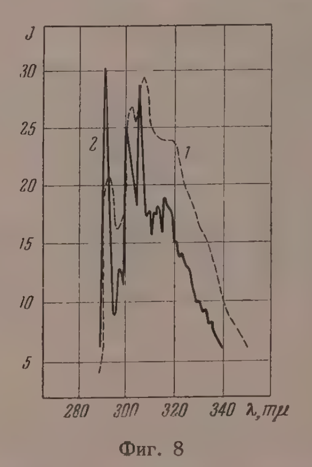
Таким образом, сравнительная характеристика спектров флуоресценции дифенила, дифенилэтана, дибензилового эфира и дифенилдиэтилового эфира приводит к выводу, что группа CH_2 —CH_2— мостик между бензольными кольцами приводит к сильному ослаблению взаимодействия π-электронов двух бензольных колец. Очевидно, это подтверждается тем, что при комнатной температуре спектр дифенилэтана, по сра-



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

Фиг. 6—8. Спектры люминесценции растворов аналогов ряда дифенила, содержащих кислород и серу при комнатной температуре (кривая *1*) и при температуре жидкого азота (кривая 2):

фиг. 6 — дибензиловый эфир; фиг. 7 — дифенилдиэтиловый эфир; 8 — дифенилдиэтилсульфид

внению со спектром дифенила, расположен в более коротковолновой области, где обычно наблюдаются полосы спектра бензола и его гомологов.

Спектры люминесценции производных дифенила с атомом серы в мостике. Нахождение в алифатическом мостике атома серы (S) вызывает в структуре спектра люминесценции еще более резкие изменения, чем атом кислорода. Так, например, соединение, у которого два бензольных кольца соединены непосредственно с атомом серы — дифенилсульфид, вообще не флуоресцирует (5); не флуоресцирует и дибензилсульфид, т. е.

соединение, у которого два бензольных кольца соединены между собой цепочкой $CH_2—S—CH_2$,

$$—CH_2—S—CH_2—$$

Лишь сульфиды, в которых между атомом серы и бензольными кольцами находится не менее двух CH_2-групп, например, дифенилдиэтилсульфид, обладают люминесценцией со специфическим спектром. На фиг. 8 (кривая *1*) приведен спектр флуоресценции раствора дифенилдиэтилсульфида при комнатной температуре. В спектре ясно выражены максимумы при 293, 302, 307,3; 319, 332 $m\mu$.

Понижение температуры сильно сказывается на характере спектра люминесценции дифенилдиэтилсульфида. Так, например, при температуре жидкого азота полосы расщепляются на ряд резких линий (кривая *2*), расположенных при длинах волн: 291,5; 297; 300,3; 306; 309,8; 311,7; 313,6; 317,4; 321,7; 323,2; 325,4; 328; 330,2; 332,5 $m\mu$.

Выше указанный факт тушения люминесценции, по-видимому, можно объяснить тем, что при наличии атома серы плоскости двух бензольных колец в молекуле значительно отклоняются от компланарности, что приводит к сильному тушению люминесценции. Например, молекулы дифенилсульфида и дибензилсульфида при комнатной и низкой температурах не люминесцируют. Указанное предположение подтверждается литературными данными. Так, если в дифенилсульфиде между двумя бензольными кольцами, кроме связи через S установить дополнительную связь, например, как в дибензтиофене (S), то молекула становится люминесцирующей; ее спектр для спиртового раствора расположен в области 333—380 $m\mu$, с максимумом при 346 $m\mu$ [5].

Этот результат и наши данные находятся в соответствии с представлениями Теренина [6] и Фиофилова [7] о природе тушения люминесценции молекул, способных к поворотам вокруг связей. Согласно этим представлениям, плоское расположение фенильных групп молекул неустойчиво, если отсутствие дополнительных связей и недостаточная вязкость растворителя допускают поворот этих групп за время возбужденного состояния, выход молекулы из плоскостного расположения приводит к тушению свечения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Описанными опытами установлено, что введение в молекулу, между двумя бензольными кольцами одной и больше (до пяти) CH_2-групп вызывает проявление в спектре при низкой температуре двух групп полос: коротковолновых и длинноволновых, лежащих на значительном расстоянии друг от друга. Более длинноволновая группа полос является системой полос фосфоресценции молекулы. В спектрах фосфоресценции не только наблюдается сходство с бензолом и его метилзамещенными гомологами, но и некоторые полосы совпадают с последними. Следовательно, по поведению этих двух групп полос можно судить о степени взаимодействия π-электронов частей молекулы. При низкой температуре длинноволновые полосы дифенилэтана при 335, 354, 373 $m\mu$ по положению, форме и интенсивности напоминают группу полос Стильбена (336, 352, 375 $m\mu$). $—CH = CH—$, молекула Стильбена отличается от молекулы дифенилэтана наличием конъюгирующей связи в цепи, связывающей бензольные кольца. Указанные факты говорят о том, что при температуре жидкого азота изменяется взаимодействие между атомными группами в молекуле, в частности, в молекуле дифенилэтана при низкой температуре за счет перераспределения π-электронов бензольного кольца, в цепочке проявляется π-связь.

Принятое выше разделение полос спектров люминесценции дифенилового ряда, при низкой температуре, на коротковолновую и длинноволновую группы является условным. Полосы длинноволновой группы ведут себя неодинаково при удлинении цепи $[CH_2]_n$. По мере увеличения длины мостика, соединяющих два бензольных кольца, возрастает интенсивность полос, расположенных в области 340—400 $m\mu$, и, наоборот, систематически падает интенсивность полос, находящихся в более длинноволновой части.

ВЫВОДЫ

1. Изучены спектры флуоресценции дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилпропана, дифенилпентана, дибензилового эфира, а также дифенил-, дибензил- и диэтилдифенилсульфидов при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Показано, что при комнатной температуре флуоресценция их выражена крайне слабо. При низких температурах (температура жидкого азота) значительно усиливается яркость спектров люминесценции этих соединений и в спектрах появляются резкие характеристические полосы, которые можно использовать для аналитических целей.

2. Если в молекуле между двумя бензольными кольцами существует сильное взаимодействие π-электронов, то при низкой температуре полосы смещаются в длинноволновую сторону, по сравнению с комнатной температурой, с ослаблением взаимодействия указанных частей молекулы наблюдается смещение в коротковолновую область.

3. Введение в алифатический мостик атома кислорода, и особенно серы, сильно изменяет спектры люминесценции соединений ряда дифенила. Дано вероятное объяснение причин особенно сильного влияния атома серы на характер спектров люминесценции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
физический факультет и
Институт нефти Академии наук СССР

Поступило
20.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Синтезы органических препаратов», под редакцией А. Н. Несмеянова, Изд. АН СССР, М., 1950, 1, стр. 34.
2. J. Zeltness, B. Tararoff, Ber. 43, 943, (1910).
3. Сб. «Синтезы органических препаратов», ОНТИ, 1936, 4, стр. 54.
4. Е. Н. Караулова и А. С. Некрасов, Ж. прикл. химии, 28, 102 (1955).
5. H. Ley, H. Specker, Ls. Wiss. phot., 38, 13, (1939).
6. А. Н. Теренин, «Фотохимия красителей», 1947, стр. 41.
7. П. П. Феофилов, Докл. АН СССР, 45, 387 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Б. А. АРБУЗОВ, В. М. ЗОРОАСТРОВА и М. К. САЙКИНА

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЬФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫЙ ЦИКЛ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ

В предыдущей работе [1] нами были описаны опыты по термографическому исследованию реакции взаимодействия смешанных эфиров этиленгликольфосфористой кислоты с галоидными алкилами. Полученные термограммы позволили сделать заключение о двустадийном протекании процесса изомеризации эфиров этиленгликольфосфористой кислоты и о влиянии строения радикала па способность эфиров к реакции изомеризации *. Исследование продуктов, соответствующих этим двум фазам реакции, показало, что механизм перегруппировки Арбузова циклических этиленгликолевых эфиров может быть представлен, как это впервые было установлено А. Е. Арбузовым и Разумовой для эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты [2], в следующем виде:

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \rangle POC_2H_5 + C_2H_5Br \rightarrow \begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \; \begin{matrix} \diagdown \; OC_2H_5 \\ P \\ \| \; \diagdown \\ O \quad C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

(I)

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_3O \end{matrix} \; \begin{matrix} \diagdown \; C_2H_5 \\ P \\ \diagup \; \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad O \end{matrix} + C_2H_5Br.$$

(II)

В развитие этих и ранее проведенных исследований [3—6] реакции изомеризации циклических эфиров с 6-членным циклом нами проводилось термографическое изучение реакции взаимодействия эфиров триметиленгликоль- и α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты с галоидными алкилами. Условия термографического исследования реакции изомеризации указанных эфиров были совершенно аналогичны условиям, описанным в предыдущей работе, для эфиров, содержащих 5-членный цикл [1]. Работа проводилась на пирометре ПК-52. Скорость нагревания электрической печи 0,4—0,5 *град/мин*. Нагрев электрической печи регулировался автотрансформатором. В качестве эталона служил бутилфталат.

Физические константы исследованных соединений приведены в табл. 1.

Термографическое исследование реакции изомеризации метилового, этилового и н.пропилового эфиров α-метилтриметиленгликольфосфори-

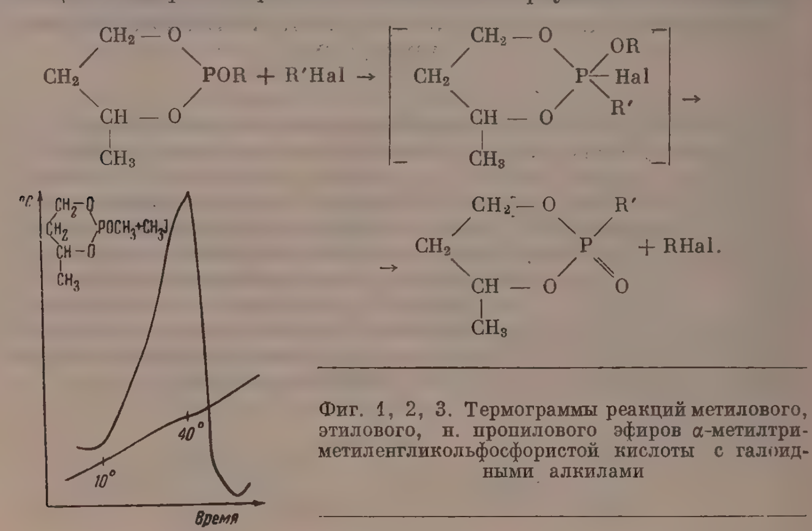
---

* В этом случае на термограммах не отражается образование квазифосфониевого промежуточного продукта.

стой кислоты и метилового и бензилового эфиров триметиленгликольфосфористой кислоты показало, что на термограммах отражается лишь одна фаза. Полученные экспериментальные данные, приведенные в табл. 2 и фиг. 1—7, позволяют также сделать некоторые выводы о влиянии строения радикала эфира на течение реакции.

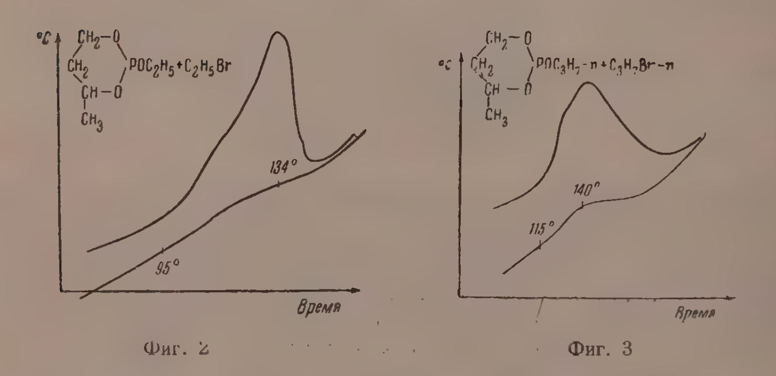
Выделенные продукты реакции, отвечающие экзотермическому эффекту, оказались идентичными 6-членным эфирам алкилфосфиновых кислот, ранее изученным химическим путем в работах А. Е. Арбузова и Зороастровой [3—6] (табл. 3).

Следовательно, процесс изомеризации алкильных гликолевых эфиров с 6-членным циклом происходит с участием алкильного радикала без разрыва цикла по ранее принятой схеме А. Е. Арбузова:



Фиг. 1

Фиг. 1, 2, 3. Термограммы реакций метилового, этилового, н. пропилового эфиров α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты с галоидными алкилами



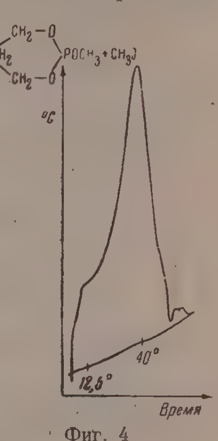
Фиг. 2

Фиг. 3

Неожиданным для нас явилось поведение фенилового эфира триметиленгликольфосфористой кислоты в процессе изомеризации. При взаимодействии его с йодистым метилом и бромистым этилом на термограммах обнаруживается один экзотермический эффект, соответствующий также одной фазе реакции. Однако продукт реакции фенилового эфира с йодистым метилом, выделенный в результате этого экзотермического процесса, по анализу соответствовал соединению с раскрытым циклом (табл. 3, № 7).

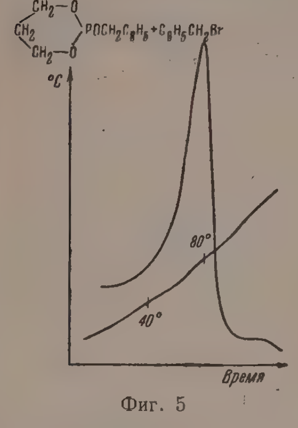
Последующее нагревание этого продукта приводило к полному его разложению. Очевидно разложение вещества происходит при более низких температурах, нежели замыкание кольца.

Другим исключением, обнаруженным нами, являлся процесс взаимодействия этилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты с бромистым этилом. По аналогии с ранее изученными 5-членными эфирами фосфористой кислоты можно было бы ожидать на термограмме два экзотермических эффекта. В действительности процесс изомеризации характеризовался одним экзотермическим эффектом и образованием циклического пирокатехинового эфира этилфосфиновой кислоты, что находится в полном соответствии с исследованиями А. Е. Арбузова и Валитовой [9]. Устойчивость 5-членного кольца в этом случае, по-видимому, объясняется наличием заместителя в нем.

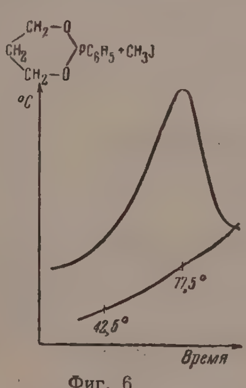


Фиг. 4

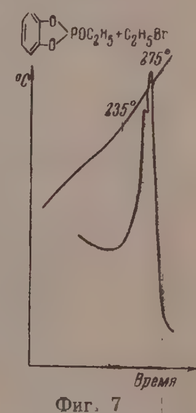
Фиг. 4, 5, 6, 7. Термограммы реакций метилового, бензилового, фенилового эфиров триметиленгликольфосфористой кислоты и этилового эфира пиракатехинфосфористой кислоты с галоидными алкилами



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

Таблица 1

Номер по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено
1	$CH_2\langle$ CH_2-O, $CH(CH_3)-O$ $\rangle POCH_3$	62 (13)	1,1092	1,4420	35,80	36,15
2	$CH_2\langle$ CH_2-O, $CH(CH_3)-O$ $\rangle POC_2H_5$	63—64 (8)	1,0696	1,4410	40,50	40,77
3	$CH_2\langle$ CH_2-O, $CH(CH_3)-O$ $\rangle POC_3H_7$-*n**	72—72,5 (7—6,5)	1,0425	1,4435	45,33	45,39

Таблица 1 (продолжение)

Номер по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C p в *мм* рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
4	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POCH_3$	50—51 (11)	1,1758	1,4465	31,46	31,59
5	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POC_6H_5$ *	105—108 (1,5—2) Т. пл. 45—48				
6	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POCH_2C_6H_5$	147—148 (13—14)	1,1873	1,5270	54,91	55,62
7	$C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}POC_2H_5$	86 (11)	1,2420**	1,5085***		

* Соединения описываются впервые. ** d_0^0. *** n_D^{17}.

Таблица 2

Скорость нагревания электрической печи 0,4—0,5 *град/мин*; балластное сопротивление гальванометров: для дифференциальной записи — 300Ω, для простой — 40000Ω; концентрация исследуемых веществ—0,0094 *M*

Номер по пор.	Реагирующие смеси	Начальная температура реакции изомеризации в °C	Максимальная температура реакции в °C	Площадь пика экзотермического эффекта, S в *см²*
1	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}POCH_3 + CH_3J$	10	40	27,23
2	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}POC_2H_5 + C_2H_5Br$	95	134	22,40
3	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}POC_3H_7\text{-}n + C_3H_7Br\text{-}n$	115	140	15,17
4	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POCH_3 + CH_3J$	12,5	40	29,56
5	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POCH_3 + C_6H_5CH_2Cl$	120	155	19,6
6	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POC_6H_5 + CH_3J$	42,5	77,5	26,06
7	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}POC_6H_5 + C_2H_5Br$	167,5	205	19,15
8	$CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}PCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2Br$	40	80	19,185
9	$C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}POC_2H_5 + C_2H_5Br$	235	275	8,2

Таблица 3

Номер по пор.	Исходные продукты	Продукт, соответствующий экзотермическому эффекту, и его физические константы	
1	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>POCH_3 + CH_3J$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}CH_3\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. кип. 109—111° (5 *мм*); т. пл. 40—41°; выход 50%. Лит. данные [6, 7]: т. кип. 117—119° (7 *мм*); т. пл. 40°; выход 58%
2	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>POC_2H_5 + C_2H_5Br$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}C_2H_5\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. кип. 103—105° (1 *мм*) (на колонке 8 т. т.); n_D^{20} 1,4500, d_0^{20} 1,1541; выход 54%. Лит. данные [6]: т. кип. 123° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4520; d_0^{20} 1,1541; найдено MR 38,29; вычислено MR 38,06; мол. вес: найден 169,7; вычислен 164,1
3	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>POC_3H_7\text{-}n + n\text{-}C_3H_7Br$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}C_3H_7\text{-}n\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. кип. 106—107° (1 *мм*) (на колонке 8 т. т.); n_D^{20} 1,4505; d_0^{20} 1,0995; выход 55%. Данные продукта, полученного нагреванием смеси реагирующих веществ в запаянной трубке при 150—160° в течение 4 час.: т. кип. 111—112° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4505; d_0^{20} 1,1082; найдено MR 43,22; вычислено MR 43,19; мол. вес: найден 183,7; вычислен 178,12
4	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>POCH_3 + CH_3J$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}CH_3\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. пл. 97—99,5°; мол. вес. найден 143,1; вычислен 136,07. Лит. данные [8]: т. пл. 98—99,5°
5	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>POCH_3 + C_6H_5CH_2Cl$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. пл. 137,5°. Лит. данные [5]: т. пл. 138°
6	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>POCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2Br$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. пл. 136—138°. Лит. данные [5]: т. пл. 138°
7	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\right>PO\!-\!C_6H_5 + CH_3J$	$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2J\end{matrix}\right.\quad \overset{O}{\underset{}{P}}\left<\begin{matrix}CH_3\\ OC_6H_5\end{matrix}\right.$	Т. кип. 152—153° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5510; d_0^{20} 1,6138; найдено MR 67,22; вычислено MR 66,63. Найдено P 9,12; J 38,36%. $C_{10}H_{14}O_3PJ$. Вычислено P 9,11; J 37,32%
8	$C_6H_4\left<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right>POC_2H_5 + C_2H_5Br$	$C_6H_4\left<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right>P\left<\begin{matrix}C_2H_5\\ =O\end{matrix}\right.$	Т. кип. 154—157° (13 *мм*); n_D^{20} 1,5200 *. Лит. данные [9]: т. пл. 69—70°

* Получить продукт в кристаллическом виде не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Термографическое исследование реакции изомеризации фосфористых эфиров с 6-членным циклом под действием галоидных алкилов позволяет обнаружить один экзотермический эффект. Исследование продуктов реакции после экзотермического эффекта показывает образование кольчатых эфиров алкилфосфиновых кислот. Исключение составляет фениловый эфир триметиленгликольфосфористой кислоты. При действии на него йодистого метила образуется смешанный фениловый γ-йодпропиловый эфир метилфосфиновой кислоты.

2. На протекание реакции изомеризации оказывает влияние природа эфирных радикалов.

Научно-исследовательский институт химии им. А. М. Бутлерова Казанского Государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 9.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, М. К. Сайкина и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н, 1957, 1046.
2. А. Е. Арбузов и Н. А. Разумова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1958, 1061.
3. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1948, 208.
4. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 357.
5. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 536.
6. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 779.
7. A. F. McKay, R. A. Bannard, R. O. Brann, R. L. Benness, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3546 (1954).
8. A. F. McKay, R. O. Brann, G. R. Vavasour, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5540 (1952).
9. А. Е. Арбузов и Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1940, 529.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Л. АЛЬМАШИ и А. ГАНЦ

ОБ АНОМАЛЬНОМ ТЕЧЕНИИ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ДИЭТИЛТИОФОСФОРИСТЫМ НАТРИЕМ И ПАРАХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДОМ

В опубликованных ранее работах [1, 2] одним из нас было показано, что при действии диэтилхлортиофосфата на натриевые соли арилсульфонамидов получаются арилсульфонамидотиофосфорные кислоты по схеме:

$$(RO)_2PSCl + NaNHSO_2-C_6H_4-R' \rightarrow R'-C_6H_4-SO_2NHPS(OR)_2 + NaCl,$$

где: $R = CH_3$, C_2H_5; $R' = CN$, F, Cl, Br, J, H, OCH_3, CH_3.

В настоящей работе мы пытались синтезировать при помощи реакции такого же типа новую группу фосфорорганических соединений, а именно, диэтиловые эфиры арилсульфонтиофосфиновых кислот

$$R-C_6H_4-SO_2-PS(OC_2H_5)_2$$

В литературе нет указаний на то, что были предприняты попытки получить эфиры арилсульфонтиофосфиновых кислот, но имеются различные данные о том, что эфиры алкил- или арилсульфонфосфиновых кислот не были получены [3, 4, 5]. Неудача получения такого рода веществ (сульфонильная группа связана с фосфорным атомом) объясняется в литературе [3, 5] тем, что эти соединения неустойчивы и разлагаются в ходе реакции. Саундерс и сотрудники [4] при действии *p*-толилсульфохлорида на диэтилфосфористый натрий получили бис-(*p*-толил)-α-дисульфон

$$H_3C-C_6H_4-SO_2-SO_2-C_6H_4-CH_3$$

но, к сожалению, авторы ничего не сообщают о судьбе диэтилфосфористого натрия. Нилен [5], изучая реакцию между этиловым эфиром хлорсульфоновой кислоты и диэтилфосфористым натрием, заметил в ходе реакции выделение SO_2. Выделение SO_2 он приписал разложению неустойчивого эфира этилсульфонфосфиновой кислоты $C_2H_5OSO_2P(O)(OC_2H_5)_2$.

Гоффманн с сотрудниками [6] дали следующую схему превращения триэтилфосфита под действием алкил- или арилсульфонилхлоридов:

$$3(C_2H_5O)_3P + R-SO_2Cl \rightarrow (C_2H_5O)_2P(O)SR + C_2H_5Cl + 2(C_2H_5O)_3PO.$$

В работе, опубликованной позже [7], показано, что реакция между триарилфосфитом и бензолсульфохлоридом, осуществляемая в условиях реакции, описанной в работе Гоффманна [6], идет по схеме:

$$6(PhO)_3P + 4PhSO_2Cl \rightarrow 5(PhO)_3PO + Ph_2S_2 + PhCl + (PhO)_2PCl$$

(не идентифицирован окончательно), то есть, эфир арилтиолфосфиновой кислоты не образуется.

Б. Арбузов и Богоносцева [8], изучая реакцию галоидопроизводных β-дисульфонов с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом, установили, что реакции происходят аномально; ожидаемые эфиры фосфиновых кислот получены не были. В качестве основных продуктов выделены продукты восстановления исходных дисульфонов и триэтилфосфат. Авторы предполагают, что имеют место превращения с участием свободных радикалов. Те же авторы в другой работе [9] синтезировали β-фосфонсульфоны, но путем окисления эфиров β-фосфонсульфидов.

Как видно из приведенных выше литературных данных, синтез эфиров алкил- или арилсульфонфосфиновых кислот путем реакций конденсации не привел к желаемым результатам. Поэтому представляет интерес попытаться синтезировать реакцией конденсации эфиры арилсульфонтиофосфиновых кислот и, в случае неудачи, изучить образовавшиеся вещества. Нам казались интересными следующие два пути образования этих веществ:

1) при взаимодействии арилсульфината натрия с диэтилхлортиофосфатом по схеме:

$$R-C_6H_4-SO_2Na + (C_2H_5O)_2PSCl \rightarrow R-C_6H_4-SO_2PS(OC_2H_5)_2 + NaCl,$$

2) при действии арилсульфонхлорида на диэтилтиофосфористый натрий по схеме:

$$R-C_6H_4-SO_2Cl + (C_2H_5O)_2PSNa \rightarrow R-C_6H_4-SO_2PS(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Можно было думать, что реакция произойдет с перенесением реакционного центра, образуя *P*-производные, а не *S*-производные, так как известно из литературы [10], что диэтилтиофосфористый натрий реагирует с йодистым метилом и с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты, с перенесением реакционного центра.

По первой схеме вещества (R = Cl) не реагировали в бензольной среде и возвращались из реакции в неизмененном виде. По второй схеме (среда — бензол) имела место бурная реакция. Получилась сложная смесь продуктов, из которой удалось выделить и идентифицировать следующие соединения:

1. *p*-Хлорбензолсульфинат натрия

$$Cl-C_6H_4-SO_2Na$$

2. Бис-(*p*-хлорфенил)-α-дисульфон $Cl-C_6H_4-SO_2-SO_2-C_6H_4-Cl$

3. Диэтилхлортиофосфат $(C_2H_5O)_2PSCl$.
4. Триэтилтионфосфат $(C_2H_5O)_3PS$.
5. *p*-Хлорбензолсульфохлорид $Cl-C_6H_4-SO_2Cl$ (по нашему мнению, возвращающийся из реакции)
6. Этиловый эфир *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты

$$Cl-C_6H_4-SO_2OC_2H_5$$

7. Вещество с общей формулой $C_6H_{12}O_4SP$ неустановленного строения и хлористый натрий.

Отметим, что на основе количеств выделенных веществ можно установить, что основным направлением реакции является образование сульфината натрия и диэтилхлортиофосфата. Последний, несомненно, является продуктом хлорирования диэтилтиофосфористого натрия. Образование бис-(*p*-хлорфенил)-α-дисульфона объясняется взаимодействием

p-хлорбензолсульфината натрия (продукта реакции) с еще неизрасходованным *p*-хлорбензолсульфохлоридом по схеме:

$$Cl-C_6H_4-SO_2Na + Cl-C_6H_4-SO_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-C_6H_4-SO_2-SO_2-C_6H_4-Cl + NaCl.$$

Образование триэтилтионфосфата, как и этилового эфира *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты труднее объяснимо. Диэтилтиофосфористый натрий был проанализирован для того, чтобы убедиться, что соль не содержит этилового спирта или этилата натрия, присутствие которых могли бы объяснить образование этилового эфира *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты. Интересно отметить, что и в приведенных выше работах [5, 8] при действии $R-SO_2Cl$, соответственно, галоидпроизводных β-дисульфонов на диэтилфосфористый натрий выделен триэтилфосфат — то, что в нашей работе соответствует триэтилтиофосфату.

Вещество с общей формулой $C_6H_{12}O_4SP$ не является продуктом конденсации диэтилтиофосфористого натрия и *p*-хлорбензолсульфохлорида, так как оно не содержит ни хлора, ни бензольного кольца. Проба на амбарном долгоносике этого соединения показала очень большую инсектицидную активность *.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все процессы были проведены в токе очищенного от влаги и кислорода азота. Диэтилтиофосфористый натрий был получен по методу Кабачника и Мастрюковой [10, 11] в полностью сухом виде. Этиловый спирт, образовавшийся в реакции этилата натрия с диэтиловым эфиром тиофосфористой кислоты, удалялся нагреванием в вакууме. Найдено : Р 17,03, 17,21% $C_4H_{10}O_2SPNa$. Вычислено: Р 17,58%.

Взаимодействие диэтилтиофосфористого натрия и *p*-хлорбензолсульфохлорида. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, шариковым холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой и с трубкой, через которую вводят очищенный от влаги и кислорода азот, помещалась суспензия 140 *г* диэтилтиофосфористого натрия в 250 *мл* абсолютного бензола. К этой суспензии добавляли из капельной воронки бензольный раствор *p*-хлорбензолсульфохлорида. Имеет место бурная реакция, при которой бензол закипает и выделяется объемистый осадок. После прибавления всего бензольного раствора *p*-хлорбензолсульфохлорида продолжали сильно перемешивать, нагревая еще приблизительно час. Горячий раствор отфильтровали от обильного осадка. Последний содержит Cl (проба с $AgNO_3 + HNO_3$). Осадок растворили в 500 *мл* горячей воды и сильно подкислили соляной кислотой. Раствор мутнеет и через некоторое время начинают выделяться белые кристаллы. Вес кристаллов 72 *г*, т. пл. 96—98° (после высушивания в вакуумном эксикаторе). Так как точка плавления совпадает с литературными данными [12] *p*-хлорбензолсульфиновой кислоты, была сделана проба смешения с заведомой [13] *p*-хлорбензолсульфиновой кислотой, которая не дала депрессии температуры плавления.

Из бензольного раствора на второй день выпали белые кристаллы, которые, после двух перекристаллизаций из спирта с добавлением активного угля, имели т. пл. 196°. Получено 14 *г* кристаллов. Проба смешения

* Приносим благодарность Э. Колоши, из коллектива биологов при Клужском филиале Академии наук Румынской Народной республики, за исследование биологической активности наших продуктов.

с бис-(*p*-хлорфенил)-α-дисульфоном, синтезированным для этой цели по описанному в литературе методу [14] из *p*-хлорбензолсульфината натрия и *p*-хлорбензолсульфохлорида, не дала депрессии температуры плавления. После отфильтровывания бензольного раствора от бис-(*p*-хлорфенил)-α-дисульфона и удаления бензола в вакууме в токе азота получены 123 *г* желтой жидкости с неприятным запахом, которая была подвергнута фракционированию в вакууме при 1,5 *мм* в токе азота из колбы с маленьким елочным дефлегматором. Выделены следующие фракции: I — т. кип. 30—100°, 57 *г*; II — т. кип. 100—125°, 25 *г*; III — т. кип. 125—150°, 21 *г*.]

Фракция I [т. кип. 30—100° (1,5 *мм*)] была подвергнута фракционированию на елочной колонке с головкой полной конденсации. При 8 *мм* выделены следующие четыре фракции: I — т. кип.— 74—75°, 25,5 *г*; II — т. кип. 75—79°, 4 *г*; III — т. кип. 79—88°, 4 *г*; IV — т. кип. 88—89°, 5 *г*. Вес остатка в колбе, не перегоняющегося на колонке, 14 *г*.

Фракция с т. кип. 74—75° (8 *мм*) имеет n_D^{25} 1,4685. В литературе [15] для диэтилхлортиофосфата имеются следующие данные: т. кип. 71—71,5° (7 *мм*); n_D^{25} 1,4685. Для получения твердого производного эту фракцию конденсировали с натриевой солью *p*-хлорбензолсульфонамида в пиридиновой среде по методу, описанному нами раньше [1]; получили кристаллы с т. пл. 95°, которые не дали депрессии температуры плавления с диэтиловым эфиром *p*-хлорбензолсульфонамидотиофосфорной кислоты.

Фракция с т. кип. 88—89° (8 *мм*) имеет следующие константы: n_D^{25} 1,4481, d_{25}^{25} 1,0773. Для триэтилтионфосфата в литературе имеются [16] следующие константы: т. кип. 94—95° (12 *мм*); n_D^{20} 1 4488, d_4^{20} 1,0756. Найдено: P 15,86, 15,91%. $C_6H_{15}O_3SP$. Вычислено: P 15,63%. Промежуточные фракции имеют показатели преломления n_D^{25} 1,4580, соответственно, 1,4530 и являются, вероятно, смесями диэтилхлортиофосфата с триэтилтионфосфатом.

Остаток в колбе колонки был подвергнут перегонке из колбы с маленьким дефлегматором. Выделена жидкость с т. кип. 100° (1 *мм*), которая во время перегонки закристаллизовывается; т. пл. 55—56°. В литературе [17] для *p*-хлорбензолсульфохлорида т. пл. 53°. Эти кристаллы нагревались с карбонатом аммония в соотношении 1 : 5 при 60—70°. Полученный продукт после двух перекристаллизаций из спирта представлял собой белые кристаллы с т. пл. 145° и не дал депрессии с заведомым *p*-хлорбензолсульфамидом.

Фракции с т. кип. 100—125° (1,5 *мм*) и 125—150° (1,5 *мм*), вследствие того, что их точки кипения очень высоки, не могли быть фракционированными на колонке, и поэтому они были многократно подвергнуты фракционированию из колбы с маленьким дефлегматором. Выделены: 8 *г* *p*-хлорбензолсульфохлорида, жидкость с т. кип. 112—114 (1,5 *мм*) — 2 *г*, и жидкость с т. кип. 126—128° (1,5 *мм*)— 2,8 *г*.

Жидкость с т. кип. 112—114° (1,5 *мм*) имеет следующие константы: n_D^{25} 1,5300; d_{25}^{25} 1,3220. При очень сильном и длительном охлаждении она кристаллизуется, образуя белые кристаллы с т. пл. 24—25°. Этиловый эфир *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты, по литературным данным [18], имеет т. пл. 25—26°. Мы синтезировали этиловый эфир *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты по общему методу синтеза сложных эфиров арилсульфоновых кислот из *p*-хлорбензолсульфохлорида и этилата натрия. Продукт реакции после очищения перегонкой имеет следующие константы: т. кип. 112—114° (1,5 *мм*); n_D^{25} 1,5280; d_{25}^{25} 1,3229; т. пл. 25°. Проба смешения не дала депрессии.

Жидкость с т. кип. 126—128° (1,5 *мм*) имеет слабый неприятный запах и следующие константы: n_D^{25} 1,5020; d_{25}^{25} 1,3604. Найдено: P 13,93, 14,36;

S 15,08; 15,06; C 34,16, 34,19; H 5,57, 5,74%. $C_6H_{12}O_4SP$. Вычислено: P 14,66; S 15, 15; C 34,12; H 5,72%. Реакция на галоид отрицательна.

Отмечаем исключительную трудность выделения индивидуальных веществ, за счет того, что *p*-хлорбензолсульфохлорид проникает во все фракции.

Взаимодействие диэтилхлортиофосфита с *p*-хлорбензолсульфинатом натрия*. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, шариковым холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой, помещают 34 *г* *p*-хлорбензолсульфината натрия в 100 *мл* абсолютного бензола. К этой суспензии прикапывают 33 *г* диэтилхлортиофосфата. Смесь нагревают в течение 5 час. при непрерывном сильном перемешивании. После охлаждения содержимое колбы фильтруют. Осадок является исходным *p*-хлорбензолсульфинатом натрия, который идентифицирован превращением его в *p*-хлорбензолсульфиновую кислоту. После удаления в вакууме растворителя остаток подвергают вакуумной перегонке. Полученный продукт имеет те же физические константы, как и исходное вещество.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие *p*-хлорбензолсульфохлорида с диэтилтиофосфористым натрием проходит аномально; ожидаемый диэтиловый эфир *p*-хлорбензолсульфонтиофосфиновой кислоты не был получен.

2. В качестве продуктов реакции выделены: *p*-хлорбензолсульфинат натрия, диэтилхлортиофосфат, бис-(*p*-хлорфенил)-α-дисульфон, триэтилтиофосфат, этиловый эфир *p*-хлорбензолсульфоновой кислоты, вещество неустановленного строения общей формулы $C_6H_{12}O_4SP$ и хлористый натрий.

3. Основная реакция проходит в сторону восстановления *p*-хлорбензосульфохлорида и хлорирования диэтилтиофосфористого натрия.

Институт химии Академии наук РНР
филиал Клуж

Поступило
4.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Almási, N. Serban, E. Kolosi, Gh. Illyes, Studtii si cercetări Chim. Cluj, 8, 159 (1957).
2. L. Almási, N. Serban, J. Felméri, E. Colosi, Studii si cercetări stiint. Chimie, Iasi, 8, Fasc. 1, 135 (1957).
3. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds, N. G., 1958, стр. 197.
4. Saunders Staccy, Wild Wilding, J. Chem. Soc., 1948, 699.
5. P. Nylèn, Chem. Zbl, 11, 2103 (1938).
6. F. Hoffmann, Th. R. Moore, B. Kagan, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6413 (1956).
7. A. C. Poshkus, J. E. Herweh, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4245 (1957).
8. Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева, Ж. общ. химии, 27, 2356 (1957).
9. Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева, Ж. общ. химии, 27, 2360 (1957).
10. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 163.
11. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 727.
12. Houben — Weyl, Methode der organischen Chemie Stuttgart., 4 (1955), стр. 306.
13. Gy Olah, A. Pavláth, Magyar tud. akad, Kém. tud, oszt, közl. 4, 211 (1954).
14. O. Hinsberg, Ber. 49, 2593 (1916).
15. J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, I. Heckenbleikner; J. Amer. Chem. Soc. 70, 3943 (1948).
16. Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 796.
17. Ч. Сютер, «Химия органических соединений серы», ч. II, И Л., М. 1951, стр. 280.
18. F. Kraft, A. Roos, Ber, 25, 2260 (1892).

---

* Повторяя реакцию в среде ацетона, мы наблюдали сложные процессы, исследование которых продолжается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

К. А. АНДРИАНОВ и А. А. ЖДАНОВ

ПОЛИОРГАНОМЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ

СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОАЛЮМОКОБАЛЬТСИЛОКСАНОВ И ПОЛИОРГАНОАЛЮМОНИКЕЛЬСИЛОКСАНОВ

Реакция обменного разложения натриевых солей алкилсиланолов и хлористого алюминия была описана нами ранее [1]. Как известно, реакция обменного разложения протекает по следующей общей схеме:

$$2RSi(OH)_2ONa + MeCl_2 \rightarrow [RSi(OH)_2O]_2Me + 2NaCl$$

$$[RSi(OH)_2O]_2Me \rightarrow -O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-Me-O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-Me-O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}- \qquad (1)$$

При помощи этого метода нами были синтезированы различные полиорганоалюмосилоксаны. Однако, попытки применить эту реакцию для синтеза полимеров, содержащих другие металлы, в частности кобальт и никель, не привели к положительным результатам. При взаимодействии натриевой соли фенилсилантриола или этилсилантриола в водноспиртовой среде с хлористым кобальтом или хлористым никелем реакция всегда протекала так, что кобальт и никель выпадали в осадок в виде окисей или гидроокисей. Изменение условий реакции и соотношений реагирующих компонентов также не привели к положительным результатам. Во всех случаях при реакции получались кремнеорганические полимеры, не содержащие в своем составе кобальта и никеля. Анализ полученных результатов показал, что при применении солей кобальта и никеля в обменных реакциях с натриевыми солями этил- и фенилсилантриола, процесс, изображенный выше, не получает развития. В этом случае реакция идет по другой схеме.

В реакционной среде всегда присутствует вода как в растворителе, так и в применяемой соли. Поэтому, кроме указанной выше реакции (1) в системе протекают также следующие сопутствующие процессы:

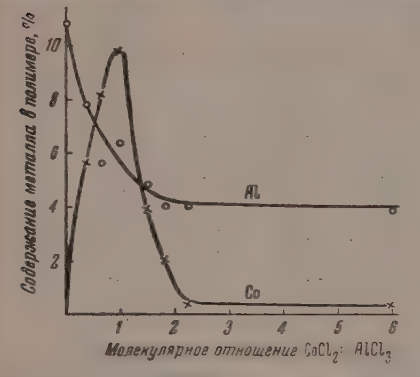
$$RSi(OH)_2ONa + H_2O \rightleftarrows RSi(OH)_3 + NaOH \qquad (2)$$

$$CoCl_2 + 2NaOH \rightarrow \underset{\underset{CoO + H_2O}{\downarrow}}{Co(OH)_2} + 2NaCl \qquad (3)$$

$$RSi(OH)_3 + Al(OH)_3 \rightarrow [RSi(OH)_2O]_3Al + 3H_2O \qquad (4)$$

Из перечисленных выше реакций наибольшее значение имеет реакция (2). Образующаяся при гидролизе щелочь взаимодействует с хлористым кобальтом или хлористым никелем, превращая их в соответствующую гидроокись по реакции (3). Эта реакция является заключительной и выводит металлы из взаимодействия с полиорганосилоксанами.

Легко видеть, что реакция (3) протекает с большей скоростью, чем реакция (1). Поэтому, для введения в полимерную цепь полиорганосилоксанов кобальта или никеля необходимо или уменьшить скорость реакции (3), чтобы направить процесс по схеме (1), или ввести такой компонент, который способен снижать концентрацию щелочи, что способствовало бы протеканию реакции (1). Для связывания щелочи, образующейся по уравнению (3) мы применили хлористый алюминий, который в форме гидроокиси также способен вступать в реакцию конденсации с алкилсилантрио-



Фиг. 1. Зависимость содержания кобальта в полимере от молекулярного отношения хлористого кобальта к хлористому алюминию в реакционной среде

Фиг. 2. Количество кобальта (в пересчете на гидроокись), выпавшего в осадок в зависимости от молекулярного соотношения хлористого кобальта и хлористого алюминия в реакционной среде

лами по реакции (4), как это было показано нами ранее [2, 3]. Таким образом, при проведении реакции обменного разложения натриевых солей алкил- или арилсиланолов со смесью хлористого алюминия и хлористого кобальта или хлористого никеля следовало ожидать образования смешанных полимеров — полиорганоалюмокобальтосилоксанов и полиорганоалюмоникельсилоксанов. В этом случае в реакционной среде присутствует два галогенида металлов, из которых один является более активным, а другой менее активным. Активный галогенид, если он находится в избытке, должен связывать щелочь, образующуюся по реакции (2) и способствовать вступлению в реакцию менее активного галогенида. С изменением соотношений галогенидов в сторону увеличения неактивного галогенида, количество вступившего в реакцию металла должно вначале увеличиваться, а затем резко снижаться, так как количество присутствующего активного галогенида становится недостаточным для связывания щелочи.

Наши опыты показали, что при реакции обменного разложения смеси хлористого кобальта и хлористого алюминия с натриевой солью этилсилантриола количество вступившего в реакцию кобальта увеличивается с изменением молекулярного отношения $CoCl_2/AlCl_3$ от 0 до 1. Как только молекулярное отношение $CoCl_2/AlCl_3$ становится большим 1, количество вступающего в реакцию хлористого кобальта резко снижается (фиг. 1). При этом следует отметить, что алюминий практически количественно вступает в реакцию. На фиг. 2 приведено содержание нерастворимого осадка $[Co(OH)_2]$, образующегося при реакции в зависимости от молекулярного соотношения $CoCl_2/AlCl_3$. Из фиг. 2 и данных, приведенных в табл. 2, также видно, что кобальт практически количественно вступает в реакцию при молекулярном соотношении $CoCl_2/AlCl_3 \leqslant 1$.

Полимер, полученный из натриевой соли фенилсилантриола, хлористого кобальта и хлористого алюминия был подвергнут фракционирова-

нию из раствора в бензоле осаждением петролейным эфиром. Анализ выделенных фракций показал, что алюминий довольно однородно распределен во фракциях, тогда как кобальт содержится в основном в наименее растворимых фракциях полимера. Полученные фракции были весьма лабильны и при удалении растворителя они теряли растворимость.

Таблица 1

Количество в молях			Молекулярное отношение $CoCl_2/AlCl_3$	Количество в %		Выход полимера в % от теорет.
соли этилсилантриола	хлористого алюминия	хлористого кобальта		нерастворимого осадка	полимера	
0,15	0,05	—	0	0,16	14,28	97,0
0,15	0,04	0,015	0,375	0,38	15,22	99,3
0,15	0,035	0,023	0,643	0,41	15,58	99,6
0,20	0,04	0,04	1,000	0,51	18,50	87,0
0,15	0,025	0,038	1,500	7,51	10,42	61,7
0,20	0,03	0,055	1,820	4,22	6,40	58,6
0,15	0,02	0,045	2,250	8,36	8,27	49,9
0,15	0,01	0,06	6,000	9,27	7,72	44,9

Таблица 2

Молекулярное отношение $CoCl_2/AlCl_3$	Содержание в %					Молекулярное отношение $CoCl_2/AlCl_3$	Содержание в %				
	C	H	Si	Al	Co		C	H	Si	Al	Co
0	23,50	5,75	25,51	10,81	—	1,500	24,93	5,43	26,78	4,76	3,93
0,375	22,51	5,25	24,20	7,78	5,65	1,820	25,30	5,73	29,26	4,04	2,03
0,643	21,76	5,11	23,61	5,61	8,16	2,250	26,85	5,70	28,95	4,02	0,44
1,000	19,71	5,45	22,47	6,36	9,85	6,000	25,17	5,95	29,90	3,91	0,35

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция натриевой соли этилсилантриола с хлористым кобальтом. 32,24 *г* (0,2 *М*, содержание Na 14,31%) натриевой соли этилсилантриола было растворено в 288 *г* бутанола. К нагретому до 70° раствору прибавлено в течение 1 час. 40 мин. раствор 12,99 *г* (0,1 *М*) хлористого кобальта в 117 *г* бутанола. В начале введения смесь приобрела лиловую окраску, но к концу введения стала темно-серой. Смесь перемешивалась еще 2 час. 30 мин. и после отстаивания была отфильтрована. Фильтрат после отгонки растворителя представлял собой бесцветную смолу, которая показывала отрицательную реакцию на кобальт.

Реакция натриевой соли этилсилантриола с хлористым алюминием и хлористым кобальтом. Для реакции был взят раствор 32,14 *г* (0,2 *М*, содержание Na 14,31%) натриевой соли этилсилантриола в 288 *г* бутанола и раствор 6,67 *г* (0,05 *М*) хлористого алюминия и 3,25 *г* (0,025 *М*) хлористого кобальта в 115 *г* бутанола. В раствор натриевой соли при хорошем перемешивании и температуре 80—105° был введен в течение 15 мин. раствор хлоридов металлов. Смесь перемешивалась 2 часа при температуре, близкой к кипению. По окончании нагревания смесь имела нейтральную реакцию и содержала белый легко отстаивающийся мелкокристаллический осадок и жидкость интенсивно лилового цвета. Смесь была отфильтрована через слой активированного угля и от фильтрата отогнан растворитель под вакуумом (12 *мм*, 72°). В результате получено 20,15 *г* полимера темно-фиолетового цвета, растворимого в спирте, бензоле, ацетоне и серном эфире. Количество выделившегося при реакции хлористого

натрия составило 10,52 *г*, что соответствует протеканию реакции на 90%. Выход полимера составил 97,6% от теорет. Для полимера был сделан элементарный анализ. Найдено:C 23,27; H 5,91; Si 23,27; Al 7,50; Co 5,55%.

Реакция натриевой соли фенилсилантриола с хлористым алюминием и хлористым кобальтом. Реакция проводилась аналогично предыдущему опыту. Для реакции был взят раствор 17,9 *г* (0,08 *М*, содержание Na 10,28%) натриевой соли фенилсилантриола в 161 *г* бутанола и раствор 2,67 *г* (0,02 *М*) хлористого алюминия и 1,30 *г* (0,01 *М*) хлористого кобальта в 46 *г* бутанола. При реакции было получено 3,80 *г* хлористого натрия (81,2% от теорет.) и 11,59 *г* (95,7% от теорет.) полимера темно-фиолетового цвета, растворимого в органических растворителях. Найдено: C 46,25; H 4,25; Si 16,04; Al 5,08; Co 2,80%.

Таблица 3

Фракция	Суммарное количество осадителя в *мл*	Собрано фракции в *г*	Содержание в %				
			C	H	Si	Al	Co
Исходный полимер	—	—	44,23	4,02	18,86	3,82	6,72
I	125	1,69	34,80	3,52	15,17	4,43	14,28
II	195	2,26	43,48	3,69	19,57	4,64	6,90
III	265	1,88	44,22	3,85	19,42	4,02	6,44
IV	335	1,40	43,97	3,70	18,35	2,76	4,39
V	475	1,43	44,06	3,73	19,51	3,28	3,20
VI	620	1,10	46,63	3,85	19,06	2,51	3,06
Остаток после отгонки растворителя	—	3,02	49,43	4,43	19,17	3,02	2,30

Реакция натриевой соли этилсилантриола с хлористым алюминием и хлористым никелем. Реакция проводилась аналогично предыдущему опыту. Для реакции взят раствор 32,14 *г* (0,2 *М*, содержание Na 14,31%) натриевой соли этилсилантриола в 288 *г* бутанола и раствор 6,67 *г* (0,05 *М*) хлористого алюминия и 3,24 *г* (0,025 *М*) хлористого никеля в 115 *г* бутанола. При реакции было получено 9,79 *г* хлористого натрия (83,7% от теорет.) и 18,44 *г* полимера интенсивно зеленого цвета, растворимого в органических растворителях. Выход полимера составлял 89,3% от теорет. Найдено: Al 6,12; Ni 1,93%.

Реакция натриевой соли этилсилантриола с хлористым алюминием и хлористым кобальтом при различных молекулярных соотношениях. В нагретый до 70° раствор натриевой соли этилсилантриола (содержание Na 13,99%, концентрация 15%) в этиловом спирте был введен в течение 5 мин. раствор $AlCl_3$ и $CoCl_2$ (концентрация 10%) в этиловом спирте. Смесь перемешивалась при 75° в течение 3 час., выпавший осадок был отфильтрован, промыт спиртом, а фильтрат концентрировался под вакуумом. При отгонке спирта выпадало небольшое количество хлористого натрия; концентрированный раствор полимера разбавлялся бензолом, выпавший хлористый натрий отфильтровывался, от фильтрата отгонялся растворитель и полученный полимер высушивался до постоянного веса при 130°. Осадок кипятился с водой до полного экстрагирования всех растворимых веществ, нерастворимая часть отфильтровывалась, высушивалась и взвешивалась. Фильтрат выпаривался досуха и остаток также взвешивался. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1 и 2.

Фракционирование полифенилалюмокобальтосилоксана. Для фракционирования была использована смола, полученная по вышеописанной методике из 18,9 *г* (0,166 *М*, содержание Na 10,49%) натриевой соли фенилсилантриола, 4,53 *г* (0,333 *М*) хлористого алюминия и 4,41 *г* (0,333 *М*)

хлористого кобальта. Полимер фракционировался следующим образом: 12,75 *г* полимера было растворено в 150 *мл* бензола. К раствору добавлялся порциями петролейный эфир до появления мути; после отстаивания осадка раствор нагревался до кипения (осадок при этом растворялся) и медленно охлаждался до 20°. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался смесью петролейного эфира и бензола соответствующего состава и высушивался до постоянного веса. Полученные результаты приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

Синтезированы новые полимеры с цепями молекул из атомов кремния, кислорода, алюминия и кобальта и полимеры с цепями молекул из атомов кремния, кислорода, алюминия и никеля.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов и А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005 (1957).
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и Т. Н. Ганина, Сообщения ВХО им. Д. И. Менделеева, № 3, 2 (1955).
3. К. А. Андрианов, Авт. свид. 71115, 15.02.47.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

И. Н. НАЗАРОВ, Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ 2-АЛКИЛБУТАДИЕНОВ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

В отличие от изопрена, конденсации других 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами изучены сравнительно мало [1—5], хотя почти во всех исследованных случаях из смеси аддуктов были выделены как пара-, так и мета-изомеры. В настоящей работе, с целью систематического исследования влияния объема заместителя в диене и диенофиле на структурную направленность диенового синтеза, мы изучили диеновые конденсации 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-трет.бутилбутадиена с эфирами α-замещенных акриловых кислот. Конденсации проводились нагреванием смеси диена и диенофила при 200° в течение 2—10 час.

При конденсации 2-пропилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты с выходом 81% была получена смесь аддуктов (I) и (II).

C_3H_7, CO_2CH_3, (I), CO_2H, HO_2C, (II)

Дегидрированием над палладием на угле, омылением продуктов дегидрирования и окислением хромовым ангидридом полученных пара- и метапропилбензойных кислот аддукты (I) и (II) были переведены в смесь фталевых кислот. При разделении последней через бариевые соли были получены терефталевая и изофталевая кислоты, соотношение которых (2,4 : 1) соответствует содержанию пара- и мета-изомеров (I) и (II) в исходной смеси аддуктов.

Конденсация 2-пропилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты привела с выходом 65% к смеси аддуктов (III) и (IV), состав которой был установлен по схеме:

C_3H_7, H_3C, CO_2CH_3, CH_3, (III), (V), CO_2H, HO_2C, (IV), (VI)

При щелочном омылении аддуктов были получены кислоты (V) и (VI), дегидрирование и декарбоксилирование которых над палладием на угле с последующим окислением хромовым ангидридом привело к смеси фталевых кислот. Результаты разделения последней через бариевые соли отвечают соотношению пара- и мета-аддуктов 3,4 : 1.

В 1950 г. Миллер и Ман [2] исследовали конденсацию 2-изопропилбутадиена с фенилмалеиновым ангидридом; при этом, наряду с пара-изомером удалось выделить ~10% мета-изомера. Однако в случае конденсации того же диена с паранитрофенилмалеиновым ангидридом [3] был выделен лишь пара-изомер.

При конденсации 2-изопропилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты была получена с выходом 65% смесь аддуктов (VII) и (VIII), состав которой был установлен двумя путями:

CO_2H (IX)

CO_2CH_3 (VII) + CO_2CH_3 → А CO_2H (X) CO_2H → CO_2H HO_2C

CO_2CH_3 (VIII) Б CO_2CH_3 (XI) CO_2H → HO_2C CO_2H

CO_2CH_3 (XII)

Омыление аддуктов привело к смеси кислот (IX) и (X), из которой была выделена твердая пара-кислота (IX). Жидкий остаток этерификацией, дегидрированием и омылением был переведен в пара- и метаизопропилбензойные кислоты. Окисление последних хромовым ангидридом дало смесь фталевых кислот, результаты разделения которой, с учетом ранее выделенной пара-кислоты (IX), отвечают соотношению пара- и мета-аддуктов в исходной смеси 3,2 : 1 (схема *А*). Состав смеси был определен также по несколько иной методике (схема *Б*). При дегидрировании аддуктов над палладием на угле были получены эфиры (XI) и (XII). Омыление их с последующим окислением хромовым ангидридом привело к смеси фталевых кислот. По результатам разделения последней соотношение пара- и мета-изомеров равно 3 : 1. Таким образом, установление состава смеси по обеим схемам привело к практически совпадающим результатам.

Нагревание 2-изопропилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты привело с выходом 43% к смеси аддуктов (XIII) и (XIV).

При омылении этих аддуктов были получены кислоты (XV) и (XVI), декарбоксилирование и дегидрирование которых над палладием на угле привело к смеси пара- и мета-цимолов. Окисление последней хромовым ангидридом дало смесь фталевых кислот, соотношение которых, определенное разделением через бариевые соли, отвечает соотношению пара- и мета-аддуктов 7,3 : 1.

При конденсации 2-изопропилбутадиена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты была получена неразделимая перегонкой смесь димера 2-изопропилбутадиена и аддуктов (XVII) и (XVIII).

Омыление этой смеси позволило отделить кислоты (XIX) и (XX), декарбоксилирование и дегидрирование которых над палладием на угле с последующим окислением хромовым ангидридом привело к смеси фталевых кислот. По результатам разделения последней соотношение пара- и мета-аддуктов 14 : 1.

В 1953 г. Альдер и сотрудники [4] при конденсации 2-трет.бутилбутадиена с акриловой кислотой доказали наличие в образовавшейся смеси аддуктов небольшого количества мета-изомера. В одном из предыдущих сообщений нашей лаборатории [5] проводилась конденсация 2-трет. бутилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. Однако при этом, вследствие недостаточных количеств взятых на разделение продуктов, удалось выделить лишь пара-изомер.

Конденсация 2-трет. бутилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты привела с выходом 47% к смеси аддуктов (XXI) и (XXII).

При омылении аддуктов была получена смесь кислот (XXIII) и (XXIV), из которой кристаллизацией были выделены пара-кислота (XX) и мета-кислота (XXIV) в отношении 4 : 1. Для доказательства строения кислота (XXIII) была переведена в метиловый эфир, дегидрирование и последующее омыление которого привело к пара-трет.бутилбензойной кислоте. Аналогичным рядом реакций кислота (XXIV) была переведена в метатрет. бутилбензойную кислоту. Остаток от кристаллизации также подвергался этерификации, дегидрированию и омылению, в результате чего была получена метатрет. бутилбензойная кислота. С учетом остатка, соотношение пара- и мета-аддуктов 3,5 : 1.

При нагревании 2-трет. бутилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты с выходом 36% была получена смесь аддуктов (XXV) и (XXVI).

CH_3 CO_2CH_3 (XXV) CH_3 CO_2H (XXVII) 2 стадии CO_2H

H_3C CO_2CH_3 +

CO_2CH_3 CH_3 (XXVI) CO_2H CH_3 (XXVIII) 2 стадии CO_2H

Омыление аддуктов привело к смеси кислот (XXVII) и (XXVIII), из которой кристаллизацией были выделены пара-кислота (XXVII) и мета-кислота (XXVIII) в отношении 13 : 1. Дегидрирование и окисление кислоты (XXVII) дало пара-трет. бутилбензойную кислоту; дегидрирование и окисление кислоты (XXVIII) привело к мета-трет. бутилбензойной кислоте. В остатке от кристаллизации после дегидрирования и окисления были также обнаружены пара- и мета-трет. бутилбензойные кислоты. С учетом их количества, соотношение пара- и мета-аддуктов равно 10 : 1.

Конденсация 2-трет. бутилбутадиена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты дала смесь аддукта (XXIX) и димера 2-трет. бутилбутадиена.

$CO_2C_2H_5$ (XXIX) CO_2H (XXX)

$CO_2C_2H_5$ + 2 стадии

$CO_2C_2H_5$ (XXXI) CO_2H

Омылением этой смеси в жестких условиях удалось почти полностью отделить аддукт от димера. При омылении была выделена кристаллическая кислота (XXX), составляющая 56% омылившихся продуктов, и жидкий остаток. Дегидрирование и окисление как кислоты (XXX), так и жидкого остатка, дало лишь пара-трет. бутилбензойную кислоту, отвечающую пара-аддукту (XXIX). Отвечающей аддукту (XXXI) мета-трет. бутилбензойной кислоты выделить не удалось.

Полученные данные, вместе с результатами проведенных нами ранее [6] диеновых конденсаций изопрена, собраны в таблице.

Из данных таблицы видно, что при переходе от водорода к изопропильной группе в диенофиле и от метильной к трет.бутильной группе в диене имеет место резкое снижение количества метаизомера в образующейся смеси аддуктов. По-видимому, столь резкое изменение относительных количеств структурных изомеров следует приписать преимущественно увеличению объема алкильных заместителей, т. к. трудно предположить, что в этом случае решающее значение имеют электронные эффекты алкильных групп, разница между которыми сравнительно невелика.

Таблица

Соотношение пара- и мета-аддуктов при конденсации 2-алкилбутадиенов с эфирами замещенных акриловых кислот (при 200°)

Диен	Диенофил		
	$CH_2=CH-CO_2CH_3$	$CH_2=C(CH_3)-CO_2CH_3$	$CH_2=C(CH(CH_3)_2)-CO_2C_2H_5$
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	2 : 1	2,5 : 1	4,2:1
$CH_2=CH-C(C_3H_7)=CH_2$	2,4 : 1	3,4 : 1	—
$CH_2=CH-C(CH(CH_3)_2)=CH_2$	3 : 1	7,3 : 1	14 : 1
$CH_2=CH-C(C(CH_3)_3)=CH_2$	3,5 : 1	10 : 1	Только пара-

Поскольку из данных по исследованию кинетики [7, 8] и пространственной направленности [9] диенового синтеза известно, что переходный комплекс в этой реакции должен быть стереохимически подобен аддукту (т. е. производному циклогексена), то сказанное можно пояснить следующей схемой [10]:

пара-изомер

мета-изомер

Образование пара-изомера в приведенных примерах практически не будет встречать пространственных препятствий, тогда как для образования мета-изомера необходимо преодоление стерического отталкивания групп R в диене и R′ в диенофиле. Очевидно, что с ростом объема R и R′ будет иметь место увеличение пространственных препятствий образованию мета-изомера и доля последнего в смеси аддуктов будет снижаться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Изопропилбутадиен (т. кип. 85° при 746 *мм*; n_D^{20} 1,4312) получался конденсацией метилизопропилкетона с ацетиленом, частичным гидрированием образующегося при этом ацетиленового спирта в метилизопропилвинилкарбинол и дегидратацией последнего при 320° над двуокисью циркония, осажденной на пемзе.

2-Трет. бутилбутадиен (т. кип. 99,5—100,4° при 751 *мм*; n_D^{20} 1,4282) был получен конденсацией ацетилена с пинаколином, частичным гидрированием ацетиленового спирта и дегидратацией метилтрет. бутилвинилкарбинола над сульфатом магния при 320°.

Диеновые конденсации проводились нагреванием компонентов в стальной ампуле с добавкой в качестве ингибитора полимеризации 0,1—0,2% гидрохинона. Омыление аддуктов метанольным раствором едкого натра, окисление хромовым ангидридом, а также разделение смесей терефталевой и изофталевой кислот через бариевые соли проводилось согласно методикам, описанным в предыдущих сообщениях [5, 6]. Терефталевая и изофталевая кислоты идентифицировались пробой смешения их диметиловых эфиров с заведомыми образцами.

Синтез 2-пропилбутадиена. Метилпропилвинилкарбинол (т. кип. 67—69° при 50 *мм*; n_D^{20} 1,4310) был получен конденсацией метилпропилкетона с ацетиленом и частичным гидрированием образовавшегося при этом ацетиленового спирта с 2%-ным палладием на карбонате кальция. 150 *г* метилпропилвинилкарбинола и 400 *г* уксусного ангидрида кипятились в течение 10 час. Смесь выливалась в 3 *л* 10%-ного раствора соды и отделившийся органический слой перегонялся в вакууме. Получено 157 *г* (выход 74%) ацетата с т. кип. 85—88° (30 *мм*; n_D^{25} 1,4300). Найдено: С 68,88; 69,02; Н 10,51; 10,50%. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено: С 69,19; Н 10, 39%.

150 *г* ацетата метилпропилвинилкарбинола пропускались при 480—490° со скоростью 3 *мл/мин* через трубку со стеклянной насадкой (400 × 15 *мм*). Продукт реакции промывался водой, 10%-ным раствором соды и сушился сульфатом магния. Получено 78 *г* (выход 84%) смеси диеновых углеводородов с т. кип. 60—115°. При разгонке 75 *мл* этой смеси на колонке (39 теоретических тарелок) было получено 36 *мл* 2-пропилбутадиена (т. кип. 91—92° при 745 *мм*; n_D^{25} 1,4320; λ_{max} 225 $m\mu$; ε 14400 в гептане). Аддукт с малеиновым ангидридом, полученный кипячением раствора эквимолекулярных количеств компонентов в бензоле в течение 2 час., при гидролизе дал кислоту с т. пл. 177—178°. Найдено: С 62,15; 62,15; Н 7,46; 7,37%. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено: С 62, 25; Н 7,58%.

При разгонке было также получено 9 *мл* 1-этил-2-метилбутадиена (т. кип. 102—103° при 745 *мм*; n_D^{25} 1,4540; λ_{max} 230 $m\mu$; ε 21000 в гептане), аддукт которого с малеиновым ангидридом при гидролизе дал кислоту с т. пл. 165—166°. Найдено: С 64,19; 62,23; Н 7,42; 7,47%. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено: С 62,25; Н 7,58%.

Окисление 2-пропилбутадиена. К смеси 3 *г* диена, 0,5 *г* поташа и 300 *мл* воды при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавлено в течение 3 час. 25,5 *г* мелкорастертого перманганата калия. Выпавший осадок двуокиси марганца был отфильтрован и фильтрат упарен досуха в вакууме. Подкислением концентрированной соляной кислотой, экстракцией эфиром и перегонкой экстракта было получено 1,75 *г* (выход 64%) н. масляной кислоты, парабромфенациловый эфир которой с т. пл. 62,5—63° на дал депрессии с заведомым образцом.

Конденсация 2-пропилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 12 *г* 2-пропилбутадиена и 18 *г* метилового эфира акриловой кислоты нагревались при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме получено 18,5 *г* (выход 81%) смеси аддуктов (I) и (II) с т. кип. 132—134° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4650. Найдено: С 72,60; 72,36; Н 9,82; 9,95%. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено: С 72,49; Н 9,96%.

17 *г* аддуктов (I) и (II) дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350—360°. Получено 12,8 *г* (выход 77%) смеси продуктов дегидрирования, омыление которой по обычной методике дало 9,5 *г* (выход 81%) пара- и метапропилбензойных кислот. Окислением последних хромовым ангидридом было получено 7,9 *г* (выход 82%) смеси фталевых кислот;

разделение последней через бариевые соли дало 2,15 *г* изофталевой кислоты и 5,1 *г* терефталевой кислоты. Соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 2,4 : 1 (по соотношению фталевых кислот).

Конденсация 2-пропилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 12 *г* 2-пропилбутадиена и 20 *г* метилового эфира метакриловой кислоты нагревались при 200° в течение 2 час. После разгонки в вакууме получено 16 *г* (выход 65%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 133—135° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4622.

При омылении 16 *г* смеси аддуктов было выделено 13,7 *г* (выход 92%) смеси кислот (V) и (VI) с т. кип. 157—160° (30 *мм*). Найдено: С 72,58; Н 9,85; 9,77%. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено: С 72,49; Н 9,96%.

13 *г* кислот (V) и (VI) декарбоксилировались и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 7,6 *г* (выход 79%) продуктов дегидрирования, окисление которых хромовым ангидридом дало 7,5 *г* (выход 80%) смеси фталевых кислот. При разделении последней через бариевые соли было получено 5,2 *г* терефталевой кислоты и 1,55 *г* изофталевой кислоты. Соотношение пара- и мета-изомеров в исходной смеси аддуктов равно 3,4 : 1 (по соотношению фталевых кислот).

Конденсация 2-изопропилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 38 *г* 2-изопропилбутадиена и 43 *г* метилового эфира акриловой кислоты нагревались при 200° в течение 5 час. После разгонки в вакууме получено 47 *г* (выход 65%) смеси аддуктов (VII) и (VIII) с т. кип. 106—109° (12 *мм*); n_D^{21} 1,4640. Найдено: С 72,38; 72,38; Н 9,96; 10,00%. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено: С 72,49; Н 9,96%.

Состав смеси был установлен двумя путями.

А. При омылении 40 *г* аддуктов (VII) и (VIII) было выделено 34 *г* (выход 92%) частично закристаллизовавшейся смеси кислот (IX) и (X) с т. кип. 155—162° (16 *мм*). Кристаллы были отжаты от масла и перекристаллизованы из этилацетата. Получено 13,2 *г* [39% от смеси (IX) и (X)] пара-кислоты (IX) с т. пл. 65—66°, строение которой было доказано следующим образом: 5 *г* кислоты (IX) этерифицировались 10-часовым кипячением в метаноле с 0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты; полученный эфир дегидрировался над 20%-ным палладием на угле при 340—360°. Омыление продукта дегидрирования дало 2,8 *г* [выход 58% на (IX)] параизопропилбензойной кислоты с т. пл. 112—113°, окисление которой привело к терефталевой кислоте. Жидкий остаток (26 *г*) после выделения пара-кислоты (IX) этерифицировался, дегидрировался и омылялся по аналогичной предыдущему случаю методике, причем было получено 12,7 *г* (выход 61%) пара- и метаизопропилбензойных кислот. Окисление последних хромовым ангидридом дало 10,5 *г* (выход 82%) смеси фталевых кислот, разделением которой через бариевые соли было получено 5,7 *г* терефталевой кислоты и 3,75 *г* изофталевой кислоты. С учетом ранее выделенной кислоты (IX) соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 3,2 : 1.

Б. 21 *г* аддуктов (VII) и (VIII) дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 350°. Получено 17,5 *г* (выход 85%) смеси продуктов дегидрирования (XI) и (XII). Омыление последней дало 13,2 *г* (выход 82%) смеси пара- и метаизопропилбензойных кислот. Из этой смеси было выделено 4,2 *г* (32% смеси) параизопропилбензойной кислоты с т. пл. 112—113°, окисление которой привело к терефталевой кислоте. Окислением 9 *г* жидкого остатка после выделения пара-кислоты было получено 7 *г* (выход 77%) смеси фталевых кислот, разделение которой через бариевые соли дало 4 *г* терефталевой и 2,3 *г* изофталевой кислоты. С учетом ранее выделенной параизопропилбензойной кислоты соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 3 : 1.

Окисление параизопропилбензойной кислоты. 2 *г* параизопропилбензойной кислоты кипятились в течение 1 час. с 60 *мл* раствора хромового ангидрида в уксусной кислоте, содержащими 8,5 *г* хромового ангидрида.

Выпавший после охлаждения осадок отфильтрован и промыт холодной водой. Получено 1,4 *г* (выход 70%) терефталевой кислоты, диметиловый эфир которой с т. пл. 140—141° не дал депрессии с заведомым образцом.

Конденсация 2-изопропилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 40 *г* 2-изопропилбутадиена и 46 *г* метилового эфира метакриловой кислоты нагревались при 200° в течение 5 час. После разгонки в вакууме получено 35 *г* (выход 43%) смеси аддуктов (XIII) и (XVI) с т. кип. 106—110° (12 *мм*); n_D^{23} 1,4600.

При омылении 33 *г* аддуктов (XIII) и (XIV) было выделено 28 *г* (выход 92%) жидкой смеси кислот (XV) и (XVI) с т. кип. 135—140° (7 *мм*). Найдено: C 72,35; 72,41; H 9,85; 9,90%. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено: C 72,49; H 9,96%.

20 *г* кислот (XV) и (XVI) декарбоксилировались и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 340°. Получено 11,5 *г* (выход 78%) смеси пара- и мета-цимолов (n_D^{17} 1,4915), которая была окислена двумя методами.

А. 11,6 *г* смеси пара- и мета-цимолов окислялись хромовым ангидридом. Получено 10,3 *г* (выход 72%) смеси фталевых кислот, разделение которой через бариевые соли дало 8,1 *г* терефталевой кислоты и 1,1 *г* изофталевой кислоты. По методу А состав исходной смеси, определенный по соотношению фталевых кислот, отвечает соотношению пара- и мета-аддуктов 7,3 : 1.

Б. 7 *г* смеси пара- и мета-цимолов окислялись в автоклаве при помощи 450 *мл* 10%-ной азотной кислоты при 220° в течение 2 час. Получено 7 *г* (выход 80%) фталевых кислот, разделение которых дало 5,6 *г* терефталевой и 0,95 *г* изофталевой кислоты. По методу Б соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси 6,2 : 1.

Конденсация 2-изопропилбутадиена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты. 19 *г* 2-изопропилбутадиена и 25 *г* этилового эфира α-изопропилакриловой кислоты нагревались при 200° в течение 10 час. После разгонки в вакууме получено 20 *г* смеси аддуктов (XVII) и (XVIII) и димера 2-изопропилбутадиена с т. кип. 110—114° (10 *мм*); n_D^{17} 1,4703.

20 *г* смеси омылялись 50-часовым кипячением с избытком 20%-ного раствора едкого кали в этаноле. Получено 7 *г* неомылившегося продукта с т. кип. 116—120° (15 *мм*) (димер 2-изопропилбутадиена)* и 8,5 *г* смеси кислот (XIX) и (XX) с т. кип. 174—177° (15 *мм*). Найдено: C 74,38; 74,44; H 10,61; 10,69%. $C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено: C 74,26; H 10,51%.

При декарбоксилировании и дегидрировании кислот (XIX) и (XX) над 20%-ным палладием на угле при 350° было получено 5,4 *г* (выход 83%) пара- и метадиизопропилбензолов, окисление которых хромовым ангидридом дало 4,3 *г* (выход 78%) смеси фталевых кислот. Разделением последней через бариевые соли было получено 3,8 *г* терефталевой и 0,27 *г* изофталевой кислоты. Соотношение пара- и мета-изомеров в исходной смеси аддуктов равно 14 : 1 (по соотношению фталевых кислот).

Конденсация 2-третичнобутилбутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты. 30 *г* 2-трет. бутилбутадиена и 29 *г* метилового эфира акриловой кислоты нагревались при 200° в течение 5 час. После разгонки в вакууме получено 25 *г* (выход 47%) смеси аддуктов (XXI) и (XXII) с т. кип. 109—112° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4676. Найдено: C 73,28; 73,35; H 10,30; 10,19%. $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено: C 73,44; H 10,24%.

При омылении 35 *г* аддуктов (XXI) и (XXII) было получено 30 *г* (выход 93%) кислот (XXIII) и (XXIV) с т. кип. 153—156° (10 *мм*). Кристаллизацией из водного метанола и смеси эфира с петролейным эфиром было выделено 21,6 *г* пара-кислоты (XXIII) с т. пл. 146—148°, 4,9 *г* мета-кислоты (XXIV) с т. пл. 66—67° и 1,3 *г* жидкого остатка. 3,5 *г* пара-кислоты (XXIII) этерифицировались 2-часовым кипячением в 20 *мл* метанола с

* С учетом выделенного димера выход аддуктов при конденсации составляет 31%.

0,1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Полученный эфир дегидрировался над 20%-ным палладием на угле при 340°. При омылении продукта дегидрирования было получено 2,2 *г* [выход 62% на (XXIII)] паратрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 164—165°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

Аналогично предыдущему из 2,1 *г* мета-кислоты (XXIV) при этерификации, дегидрировании и омылении было получено 1,1 *г* [выход 52% на (XXIV)] метатрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 128—129°, которая не дала депрессии с заведомым образцом. Жидкий остаток (1,3 *г*) при этерификации, дегидрировании и омылении по методике, примененной для (XXIII), дал 0,7 *г* (выход 54%) метатрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 128—129°, не давшей депрессии с заведомым образцом. Таким образом, жидкий остаток практически содержит лишь мета-кислоту (XXIV). Соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси с учетом жидкого остатка равно 3,5 : 1.

Конденсация 2-трет.бутилбутадиена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. 30 *г* 2-трет. бутилбутадиена и 32 *г* метилового эфира метакриловой кислоты нагревались при 200° в течение 5 час. После разгонки в вакууме получено 20,5 *г* (выход 36%) смеси аддуктов (XXV) и (XXVI) с т. кип. 110—112° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4620.

При омылении 33 *г* аддуктов (XXV) и (XXVI) было выделено 28 *г* (выход 91%) твердой смеси кислот (XXVII) и (XXVIII) с т. кип. 155—160° (10 *мм*). Найдено: С 73,40; 73,57; Н 10,15; 10,21%. $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено: С 73,44; Н 10,24%.

Кристаллизацией 28 *г* смеси кислот из водного метанола и смеси эфира с петролейным эфиром было выделено 23,1 *г* пара-кислоты (XXVII) с т. пл. 87—88°, 1,8 *г* мета-кислоты (XXVIII) с т. пл. 122—123° и 2 *г* жидкого остатка.

2 *г* кислоты (XXVII) декарбоксилировались и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 340°. При окислении продукта дегидрирования хромовым ангидридом было получено 0,73 *г* [выход 40% на (XXVII)] паратрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 164—165°, которая не дала депрессии с заведомым образцом.

Аналогично предыдущему из 0,7 *г* кислоты (XXVIII) было получено 0,2 *г* (выход 33%) метатрет.бутилбензойной кислоты с т. пл. 128—129°, не давшей депрессии с заведомым образцом. При дегидрировании и окислении 2 *г* жидкого остатка по вышеописанной методике было получено 0,7 *г* (выход 40%) смеси кислот, кристаллизация которой из водного метанола дала 0,12 *г* (26%) метатрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 128—129° и 0,35 *г* (74%) паратрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 164—165°; обе кислоты не дали депрессии с заведомыми образцами. С учетом содержания изомеров в жидком остатке, соотношение пара- и мета-аддуктов в исходной смеси равно 10 : 1.

Конденсация 2-трет. бутилбутадиена с этиловым эфиром α-изопропилакриловой кислоты. 30 *г* 2-трет.бутилбутадиена и 35 *г* этилового эфира α-изопропилакриловой кислоты нагревались при 200° в течение 10 час. После разгонки в вакууме получено 15 *г* смеси аддуктов и, по-видимому, димера 2-трет. бутилбутадиена с т. кип. 123—126° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4275.

13 *г* смеси кипятились с избытком 20%-ного раствора едкого кали в этаноле в течение 50 час. Получено 5 *г* (38% смеси) неомылившихся продуктов (по-видимому, димер 2-трет. бутилбутадиена) * с т. кип. 145—147° (20 *мм*) и 5,5 *г* смеси кислот, отвечающих аддукту. Найдено: С 75,03; 74,90; Н 10,65; 10,61%. $C_{14}H_{24}O_2$. Вычислено: С 74,94; Н 10,70%.

Из смеси кислот было выделено 3 *г* пара-кислоты (XXX) с т. пл. 87—88° и 2,3 *г* жидкого остатка. 2 *г* кислоты (XXX) декарбоксилирова-

* С учетом выделенного димера выход аддуктов при конденсации составляет 15%.

лись и дегидрировались над 20%-ным палладием на угле при 340°. При окислении продукта дегидрирования хромовым ангидридом было получено 0,9 *г* [выход 57% на (XXX)] паратрет. бутилбензойной кислоты с т. пл. 164—165°, которая не дала депрессии с заведомым образцом. Аналогично предыдущему, из 2,3 *г* жидкого остатка было получено 1,05 *г* (выход 62%) паратрет. бутилбензойной кислоты, также не давшей депрессии с заведомым образцом.

ВЫВОДЫ

1. Проведены конденсации 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-трет. бутилбутадиена с эфирами акриловой, метакриловой и α-изопропилакриловой кислот и определено соотношение образующихся при этом структурно-изомерных аддуктов.
2. С увеличением объема алкильного заместителя в диене и диенофиле уменьшается количество мета-изомера в смеси аддуктов.
3. Полученные результаты объяснены ростом пространственных препятствий образованию мета-изомера при увеличении объемов заместителей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Mousseron — Canet, M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 391.
2. L. E. Miller, D. J. Mann, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1484 (1950).
3. L. E. Miller, C. J. Strickler, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 698 (1954).
4. K. Alder, K. Heimbach, E. Kühle, Ber. **86**, 1364 (1953).
5. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии, **25**, 88 (1955).
6. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1270.
7. D. Rowley, H. Steiner, Disc. Faraday Soc. 198 (1951).
8. W. Rubin, A. Wassermann, J. Chem. Soc., **1950**, 2205.
9. K. Alder, W. Stein, Angew. Chemie, **50**, 510 (1937).
10. Н. В. Кузнецов, «Структурная направленность диенового синтеза», Диссертация, Ин-т органической химии, М., 1955, стр. 18.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

И. Н. НАЗАРОВ, Е. М. ЧЕРКАСОВА и Г. С. ЕРКОМАИШВИЛИ

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

СООБЩЕНИЕ 28. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ФЕНИЛАЛКИЛАМИНОЭТАНОЛОВ

Одной из задач синтеза местных анестетиков является получение такого «идеального» [1] вещества, которое подобно кокаину одновременно с обезболивающим действием обладало бы и сосудосуживающей, прессорной активностью. Решение этого вопроса устранило бы существенный недостаток, присущий всем известным синтетическим анестетикам, а именно необходимость применять их совместно с симпатомиметическими веществами (эфедрин, адреналин) *.

Большинство исследователей, пытавшихся синтезировать соединения с указанными комбинированными свойствами, руководствовались целью создать препараты, которые содержали бы одновременно анестезиофорные (остаток бензойной кислоты) и прессорные (β-фенилэтиламинную) группировки. В период 1908—1930 гг. был синтезирован ряд веществ, обладающих анестезирующей функцией различной силы, но ни одно из них не имело сосудосуживающей активности [3—7].

Несколько позднее, в 1932 г., был описан бензоат фениламинопропанола, который, по мнению авторов [1], был первым синтезированным соединением, обладающим кокаиноподобным действием. Однако дальнейших сведений об этом препарате опубликовано не было. Осборн и др. получили так называемый эпрокаин [8], в молекулу которого входили остатки адреналина и новокаина. Далее были предприняты попытки синтеза кокаиноподобных по фармакологическому действию препаратов иного строения и относящихся к производным *p*-алкиламинофенолов [9], моноалкиламиноалкиловых эфиров тетрагидронафталина [10], некоторых производных диолов с одной свободной гидроксильной группой [11] и т. д.

Однако все полученные соединения практически были лишены сосудосуживающих свойств. Таким образом, несмотря на ряд попыток вопрос синтеза соединений, совмещающих анестетическую и сосудосуживающую активность, вопрос, безусловно важный в практическом и теоретическом отношении, не разрешен до настоящего времени. Исследования в указанном направлении представляют интерес, тем более, что еще до сих пор не изучены сложные эфиры самого адреналина [12].

Настоящая работа ставила целью синтез некоторых ацильных производных фенилалкиламиноэтанолов **, фармакологическое изучение ко-

---

* По данным Вишневского [2], ряд осложнений при заживлении ран после местного обезболивания объясняется отрицательным влиянием адреналина.

** В основе адреналина и эфедрина, как известно, лежит также этанольная цепочка

$$HO-C_6H_3(OH)-CH(OH)-CH_2-NHCH_3, \qquad C_6H_5-CH(OH)-CH(CH_3)-NHCH_3$$

адреналин — эфедрин

торых даст возможность, как мы полагаем, установить влияние длины алкильной цепи на анестезирующую и сосудосуживающую активность соединения. Кроме того было бы небезынтересно сравнить действие синтезированных препаратов с действием аналогичных производных аминопропанолов, среди которых найдены сильные и малотоксичные анестетики [13—15].

С этой целью были синтезированы два ряда разнообразных сложных эфиров 1-алкил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-олов с прямой и разветвленной этанольной цепочкой, изображенных формулами (I) и (II)

$$C_6H_5-C(R)(OCOR')-CH_2-N(CH_3)_2 \quad \text{(I)}$$

$$C_6H_5-C(R)(OCOR')-CH(CH_3)-N(CH_3)_2 \quad \text{(II)}$$

(I): $R = CH_3,\ C_2H_5$; $R' = C_6H_5,\ C_6H_5OCH_2,\ C_6H_5OCH_2CH_2,\ C_6H_5CH=CH$

(II): $R = H,\ CH_3,\ C_2H_5$; $R' = C_6H_5OCH_2,\ C_6H_5OCH_2CH_2$.

Синтез соединений (I) был осуществлен по следующей схеме:

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[(AlCl_3)]{Br_2} C_6H_5-C(=O)-CH_2Br \xrightarrow{HN(CH_3)_2} C_6H_5-C(=O)-CH_2-N(CH_3)_2 \ \text{(III)} \xrightarrow{RMgX}$$

$$C_6H_5-C(R)(OH)-CH_2-N(CH_3)_2 \ \text{(IV)} \xrightarrow{R'CoCl} C_6H_5-C(R)(OCOR')-CH_2-N(CH_3)_2 \ \text{(I)}$$

Бромистый фенацил, полученный бромированием ацетофенона, переводился в α-диметиламиноацетофенон (III) в результате взаимодействия с диметиламином в эфире. Действием реактивов Гриньяра на указанный аминокетон с высокими выходами получались 1-алкил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-олы. Последние в мягких условиях переводились в разнообразные сложные эфиры (бензоаты, феноксиацетаты и т. д.).

Пути синтеза соединений с разветвленной этанольной цепью (II) были аналогичны и могут быть представлены нижеприводимой схемой последовательных превращений, исходя из пропиофенона:

$C_6H_5-CO-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CO-CH(Br)-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CO-CH(N(CH_3)_2)-CH_3$ (V)

(V) $\rightarrow$ $C_6H_5-C(OH)(H)-CH(CH_3)-N(CH_3)_2$ (VI)

(V) $\rightarrow$ $C_6H_5-C(OH)(R)-CH(CH_3)-N(CH_3)_2$ (VII)

(VI) $\rightarrow$ (II) $\leftarrow$ (VII)

Синтезированные сложные эфиры во всех случаях выделялись в виде хлоргидратов, которые являются бесцветными хорошо кристаллизующимися веществами, растворяющимися в воде. Препараты сданы на физиологические испытания в НИХФИ им. Орджоникидзе (лаборатория проф. М. Д. Машковского). Результаты испытаний будут сообщены в другом месте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный α-бромацетофенон получался бромированием ацетофенона в присутствии безводного хлористого алюминия [16].

α-Диметиламиноацетофенон (III). К раствору 36,7 *г* диметиламина в 320 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до —5° постепенно прибавлялся охлажденный раствор α-бромацетофенона (81 *г*) в 370 *мл* эфира. Смесь выдерживалась 12 час. при —15°, выпавший осадок отфильтровывался, эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 47 *г* (70,8%) α-диметиламиноацетофенона (III) с т. кип. 90—91° (3 *мм*); хлоргидрат плавился при 172—174° [17].

1-Метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ол(IV) ($R = CH_3$). К раствору магнийййодметила, приготовленному из 3,2 *г* магния, 18,3 *г* йодистого метила в 80 *мл* абсолютного эфира, постепенно при температуре не выше —5° и энергичном перемешивании прибавлялся раствор 12,3 *г* α-диметиламиноацетофенона (III) с т. кип. 78—81° (2 *мм*) в 50 *мл* абсолютного эфира. На следующий день при охлаждении продукт был гидролизован соляной кислотой (1 : 1) до кислой реакции по конго. Нейтральные продукты отделялись многократной экстракцией эфиром, водный слой насыщался щелочью и выделившееся основание экстрагировалось 9 раз 600 *мл* эфира. Эфирные вытяжки высушивались сульфатом натрия, эфир отгонялся и продукт перегонялся в вакууме. Получено 10,4 *г* (77%) 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. кип. 79—81° (2 *мм*) [18]; n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 0,9607; найдено *MR* 55,04; $C_{11}H_{17}ON$. Вычислено: *MR* 54,87. Хлоргидрат плавился при 158—160°. Найдено N 6,39; 6,35%. $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$. Вычислено: N 6,49%.

1-Этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ол (IV) ($R = C_2H_5$). К раствору магнийбромэтила, приготовленному из 1,7 *г* магния и 7,64 *г* бромистого этила в 20 *мл* абсолютного эфира постепенно прибавлялось при охлаждении и перемешивании 6 *г* α-диметиламиноацетофенона (III) в 25 *мл* абсолют-

ного эфира. На следующий день продукт гидролизовался льдом и разбавленной соляной кислотой по конго. Нейтральные продукты отделялись, водный слой обрабатывался раствором аммиака и выделившееся основание экстрагировалось эфиром (500 *мл*). Эфирный раствор высушивался сульфатом натрия и разгонялся в вакууме. Получено 5 *г* (70,3%) 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. кип. 78—79° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5045; d_4^{20} 0,9645; найдено *MR* 59,30. $C_{12}H_{19}ON$. Вычислено: *MR* 59,48. Найдено: C 74,18; 74,18; H 9,56; 9,79; N 7,32; 7,41%. $C_{12}H_{19}ON$. Вычислено: C 74,5; H 9,84; N 7,24%. Найдено число активных водородов 1,025 по методу Чугаева — Церевитинова. $C_{12}H_{19}ON$. Вычислено число активных водородов 1. Хлоргидрат плавился при 151—152°. Найдено N 5,86; 5,84%. $C_{12}H_{19}ON \cdot HCl$. Вычислено: N 6,09%.

α-Бромпропиофенон. К 75 *г* пропиофенона постепенно прибавлялся диоксандибромида *, полученный в результате взаимодействия 93,5 *г* брома и 100 *мл* безводного диоксана в 150 *мл* хлороформа. Для полноты бромирования реакционная масса освещалась ртутной лампой в течение 4 час., после чего при небольшом вакууме отгонялся растворитель, а остаток перегонялся при остаточном давлении 13 *мм*. Получено 110,6 *г* (92,7%) α-бромпропиофенона с т. кип. 127—130° (13 *мм*) [19].

α-Диметиламинопропиофенон (V). К охлажденному до 0° раствору α-бромпропиофенона (103,5 *г*) в 160 *мл* абсолютного эфира прибавлялось 47,7 *г* жидкого диметиламина в 200 *мл* эфира. Смесь выдерживалась в течение 10 час. при 0°, а затем нагревалась при температуре кипения эфира 2 часа. Содержимое колбы после охлаждения подкислялось слабой соляной кислотой, нейтральные продукты отделялись (экстракцией эфиром), водный слой обрабатывался щелочью и выделившееся основание многократно экстрагировалось эфиром. Эфирные вытяжки (1,5 *л*) сушились сульфатом магния, эфир отгонялся, а остаток разгонялся в вакууме. Получено 63,4 *г* (73,8%) α-диметиламинопропиофенона с т. кип. 88,5—90° (2 *мм*). Хлоргидрат плавился при 201—202° [20].

1-Фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ол (VI). 10 *г* α-диметиламинопропиофенона в 80 *мл* абсолютного спирта гидрировались в присутствии 2 *г* $Pd/CaCO_3$ и 1 *г* скелетного никелевого катализаторов в течение 27 час. Поглотилось 1450 *мл* (20°, 750 *мм*) водорода вместо 1340 *мл* рассчитанного по теории. Катализаторы отфильтрованы, растворитель отогнан, а остаток подкислялся соляной кислотой (1 : 1). Нейтральные продукты отделялись, а водный слой, после обработки содой, а потом щелочью, проэкстрагировывался 1 *л* эфира. После сушки над сульфатом натрия и отгонки эфира продукт гидрирования разогнан в вакууме. В результате перегонки получено 6,2 *г* (61,4%) 1-фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. кип. 94—95° (2 *мм*), который вскоре закристаллизовывался. Хлоргидрат плавился при 206—206,5° [21]. Найдено: N 6,38; 6,71%. $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$. Вычислено: N 6,49%.

Смешанная точка плавления хлоргидратов аминоспирта (VI) и (V) была 178—193°.

1,2-Диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ол (VII) ($R = CH_3$). К магниййодметилу, приготовленному из 4,3 *г* магния и 24,0 *г* йодистого метила в 55 *мл* абсолютного эфира, по каплям, при охлаждении (—14°) и непрерывном перемешивании прилито 12,6 *г* α-диметиламинопропиофенона, растворенного в 20 *мл* эфира. Реакционная масса перемешивалась 2,5 часа при комнатной температуре. На следующий день продукт был гидролизован охлажденной до 0° соляной кислотой (1 : 1) по конго, нейтральные продукты удалялись экстракцией эфиром, водный слой обрабатывался содой и щелочью, а выделившиеся основные продукты многократно проэкстрагировались эфиром. Эфирные вытяжки высушивались сульфатом магния,

---

* Для пропиофенона указанный метод бромирования был применен впервые.

эфир отгонялся, а продукт разгонан в вакууме. Получено 11,4 *г* (83,2%) 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. кип. 93—94 (2 *мм*). Найдено число активных водородов 1,048 по методу Чугаева — Церевитинова. $C_{12}H_{19}ON$. Вычислено число активных водородов 1.

Хлоргидрат плавился при 200,5—201. Найдено N 6,43; 6,17%. $C_{12}H_{19}ON \cdot HCl$. Вычислено N 6,10%.

Проба смешения хлоргидратов аминоспирта (VII) ($R = CH_3$) и исходного аминокетона плавилась при 165—186°.

1-Этил-1-фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ол (VII) ($R = C_2H_5$). Реактив Гриньяра приготовлялся из 5 *г* магния, 22,4 *г* бромистого этила и 60 *мл* абсолютного эфира. К нему прибавлялось при —8° 17,1 *г* α-диметиламинопропиофенона в 35 *мл* эфира. Обработка смеси велась, как выше описано. Получено 17,2 *г* (86%) 1-этил-1-фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. кип. 98—99° (2 *мм*). Найдено число активных водородов 0,891 по методу Чугаева — Церевитинова $C_{13}H_{21}ON$. Вычислено число активных водородов 1.

Хлоргидрат плавился при 236—236,5°. Найдено N 5,97; 5,69%. $C_{13}H_{21}ON \cdot HCl$. Вычислено: N 5,75%.

Бензоат 1-метил-1-фенил-2-диметил-аминоэтан-1-ола (I) ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$). К раствору 1,8 *г* 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола в 5 *мл* безводного бензола прибавлялось 3 *г* свежеперегнанного хлористого бензоила (т. кип. 193—195°) в 8 *мл* бензола. Быстро кристаллизующаяся смесь нагревалась 20 мин. при температуре кипения бензола. Через 4 дня выпавшие кристаллы промывались 30 *мл* эфира и многократно перекристаллизовывались из безводного метанола. Получено 0,6 *г* (18,7%) хлоргидрата бензоата 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 195—198° [18]. Найдено: N 4,13; 4,37%. $C_{18}H_{21}O_2N \cdot HCl$. Вычислено: N 4,38%.

Коричный эфир 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH = CH$). К 1,8 *г* 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола в 5 *мл* безводного бензола при охлаждении ледяной водой прибавлялось 3,3 *г* хлорангидрида коричной кислоты (т. пл. 36°) в 10 *мл* бензола. Смесь нагревалась 30 мин. на кипящей водяной бане, после чего по охлаждении добавлялся абсолютный эфир, выпавший осадок отделялся и промывался несколько раз эфиром. После 4-кратной перекристаллизации из смеси безводных ацетона и метанола получалось 1,85 *г* (53,6%) хлоргидрата коричного эфира 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 189,5—190°. Найдено: С 69,76; 69,36; Н 6,96; 6,99; N 3,87; 3,98%. $C_{20}H_{23}O_2N \cdot HCl$. Вычислено: С 69,50; Н 6,95; N 4,05%.

Феноксиацетат 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5OCH_2$). К раствору 1,8 *г* 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола в 10 *мл* безводного бензола небольшими порциями, при охлаждении ледяной водой, добавлялось 3,07 *г* свежеперегнанного хлорангидрида феноксиуксусной кислоты [т. кип. 96—98° (7 *мм*)] в 10 *мл* бензола. Быстро кристаллизующаяся масса выдерживалась в течение 3 суток. Выделенный осадок отделялся, несколько раз промывался абсолютным эфиром и 4-кратно перекристаллизовывался из ацетона. Получено 1,7 *г* (48,5%) хлоргидрата феноксиацетата 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 153,5—155°. Найдено: С 65,50; Н 6,66; N 4,14; 4,33%. $C_{19}H_{23}O_3N \cdot HCl$. Вычислено: С 65,2; Н 6,86; N 4,01%.

β-Феноксипропионат 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5OCH_2 \cdot CH_2$). К 2 *г* аминоспирта (IV) ($R = CH_3$) в 3 *мл* безводного бензола добавлялось 3,1 *г* хлорангидрида β-феноксипропионовой кислоты в 6 *мл* бензола. На другой день продукт нагревался 20 мин. при температуре кипения растворителя. По охлаждении выделенный осадок промывался абсолютным эфиром и перекристаллизовывался (4 раза) из смеси ацетона и абсолютного спирта с добавкой небольшого количества эфира до помутнения раствора. Получено 2,0 *г* (49,1%) хлор-

гидрата β-феноксипропионата 1-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 152—154°. Найдено: С 65,93; Н 6,91; N 4,02; 3,90%. $C_{20}H_{25}O_3N \cdot HCl$. Вычислено С 66,0; Н 7,15; N 3,85%.

Феноксиацетат 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) (**R = C_2H_5, R' = $C_6H_5OCH_2$**). Смесь 1,93 *г* 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтана-1-ола, 3,07 *г* свежеперегнанного хлорангидрида феноксиуксусной кислоты [т. кип. 96—98° (7 *мм*)] и 20 *мл* безводного бензола выдерживалась в течение трех суток при комнатной температуре. Добавлялся абсолютный эфир до полного осаждения масла, которое промывалось несколько раз эфиром до исчезновения запаха хлорангидрида кислоты и затем было растворено в смеси ацетона и спирта. После длительного стояния (70 дней) выделились крупные (4 × 2 *мм*) призмы феноксиацетата. Получено 0,6 *г* (18%) хлоргидрата феноксиацетата 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 138,5—140° (из ацетона с добавкой абсолютного эфира до помутнения). Найдено: С 66,25; Н 7,18; N 3,85; 3,92%. $C_{20}H_{25}O_3 \cdot HCl$. Вычислено %: С 65,96; Н 7,15; N 3,85.

β-Феноксипропионат 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) (**R = C_2H_5, R' = $C_6H_5OCH_2$**). К раствору 2 *г* аминоспирта (IV) (R = C_2H_5) в 6 *мл* безводного бензола добавлялось при охлаждении водой 3,5 *г* хлорангидрида β-феноксипропионовой кислоты в 7 *мл* бензола. Через несколько дней растворитель был отогнан в слабом вакууме, а остаток растворялся в ацетоне и метаноле с добавкой эфира до полного осаждения масла, которое закристаллизовалось после стояния в течение 4 суток в холодильнике. Получено 3,0 *г* (79,5%) хлоргидрата β-феноксипропионата 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 89,5—91° (из смеси ацетона и метанола). Найдено: N 3,57; 3,55%; $C_{21}H_{27}O_3N \cdot HCl$. Вычислено: N 3,70%.

Коричный эфир 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (I) (**R = C_2H_5, R' = $C_6H_5CH = CH$**). К 2 *г* аминоспирта (IV) (R = C_2H_5) в 15 *мл* абсолютного эфира постепенно приливались 3,5 *г* хлорангидрида коричной кислоты в 20 *мл* эфира. После 0,5-часового нагревания выделившийся осадок (3,3 *г*) отделялся, 5 раз промывался эфиром и многократно перекристаллизовывался из ацетона и спирта. Получено 1,7 *г* (42,5%) хлоргидрата коричного эфира 1-этил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 117—120°. Найдено: N 3,99; 3,89%. $C_{21}H_{27}O_2N \cdot HCl$. Вычислено N 3,90%.

Феноксиацетат 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (II) (**R = CH_3, R' = $C_6H_5OCH_2$**). К раствору 3 *г* 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола в 5 *мл* безводного бензола постепенно, при охлаждении ледяной водой, приливалось 4,2 *г* свежеперегнанного хлорангидрида феноксиуксусной кислоты [т. кип. 118—119 (22 *м*)] в 6 *мл* бензола. Смесь нагревалась 0,5 часа при 80—90°. Затем в слабом вакууме отгонялся бензол, а остаток несколько раз промывался эфиром. После 4 перекристаллизаций из ацетона и метанола получено 1,5 *г* (26,6%) хлоргидрата феноксиацетата 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 142—144°. Найдено: N 3,85; 4,01%. $C_{20}H_{25}O_3N \cdot HCl$ Вычислено: N 3,85%,

β-Феноксипропионат 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (II) (**R = CH_3, R' = $C_6H_5OCH_2CH_2$**). 2 *г* аминоспирта (VII) (R = CH_3), 3,6 *г* хлорангидрида β-феноксипропионовой кислоты и 15 *мл* бензола нагревались 0,5 часа на кипящей водяной бане. Дальнейшую обработку ведут как описано выше. Получено 0,1 *г* (из маточного раствора) хлоргидрата β-феноксипропионата 1,2-диметил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 155—158° (после 4 перекристаллизаций из ацетона и метанола с добавкой эфира). Найдено: N 3,77; 3,75; $C_{21}H_{27}O_3N \cdot HCl$. Вычислено: N 3,70%.

Кроме того выделено 1,4 *г* хлоргидрата исходного аминоспирта, который плавился при 199—202° и не дал депрессии с заведомым образцом.

Феноксиацетат 1-этил-1-фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ола (II) ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5OCH_2$). Смешивались 2,1 *г* 1-этил-1-фенил-2-метил-2-диметиламино-этан-1-ола в 3 *мл* безводного бензола и 4,95 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты в 6 *мл* бензола. Наблюдается разогрев и выпадение осадка. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение часа, после чего отгонялся растворитель в слабом вакууме на холоду. Остаток промывался 3 раза абсолютным эфиром и перекристаллизовывался из смеси ацетона и метанола. Получено 1,95 *г* (51,5%) хлоргидрата феноксиацетата 1-этил-1-фенил-2-метил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 166—169°. Найдено: N 3,85; 3,89%. $C_{21}H_{27}O_3N \cdot HCl$. Вычислено: N 3,70%.

Феноксиацетат 2-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола (II) ($R = H$, $R' = C_6H_5OCH_2$). Из 2 *г* 2-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола, 4,85 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты в 18 *мл* безводного бензола после 15-минутного нагревания смеси при 90° и обычной обработки, описанной выше — получалось 2,7 *г* (69%) хлоргидрата феноксиацетата 2-метил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-ола с т. пл. 171—173° (после 4 перекристаллизаций из ацетона и спирта). Найдено: N 4,17; 4,31%. $C_{19}H_{23}O_3N \cdot HCl$. Вычислено: N 4,05%.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 2 ряда разнообразных сложных эфиров 1-алкил-1-фенил-2-диметиламиноэтан-1-олов с прямой (I) и разветвленной (II) этанольной цепочкой.

2. В качестве промежуточных продуктов при синтезе получены также аминокетоны (III, V), вторичный (VI) и третичные (IV, VII) аминоспирты с диметиламинным остатком.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hartung, J. Munch, E. Kesten, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1526 (1932).
2. А. В. Вишневский и А. А. Вишневский, «Новокаиновая блокада и масляно-бальзамические антисептики как особый вид неспецифической терапии», Центральный институт усовершенствования врачей, 1948 г.
3. F. Pyman, J. Chem. Soc. 93, 1793 (1908).
4. S. Kubota, J. Pharm. and Exp. Therapeutics 12, 361, (1919).
5. C. Marvel, V. du Vigneaud, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2093 (1924).
6. K. Slotta, R. Kethur, Ber. 71, 335 (1938).
7. С. И. Сергиевская, «Анестезирующие вещества ряда нафталина и тетрагидронафталина», Медгиз, 1954.
8. R. Osborne, Science 85, 105 (1937); R. Hill, G. Powell, J. Amer. Chem. Soc. 66, 742 (1944).
9. K. Rohmann, K. Friedrich, Ber. 72, 1333 (1939).
10. H. Coles, W. Lott, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1989 (1936).
11. W. Lott, W. Christiansen, J. Amer. Pharm. Assoc. 28, 502 (1939).
12. Н. А. Преображенский и Э. И. Генкин «Химия органических лекарственных веществ», Госхимиздат, М., 1953 г., стр. 198.
13. И. Н. Назаров и Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии, 25, 1536 (1955).
14. И. Н. Назаров и Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии, 25, 1935 (1955).
15. И. Н. Назаров и Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии, 25, 2120 (1955).
16. Сб. «Синтезы органических препаратов». 2, И. Л., М., 1949 г., стр. 116.
17. R. Letsinger, R. Collat, J. Amer. Chem. Soc., 74, 622 (1952).
18. J. Riedel, D. R. P. 169746, Chem. Zbl. 1906, 1, 1585.
19. Словарь органических соединений, И. Л., М., 1949 г., 1, стр. 335.
20. E. Eidebenz, Arch. Pharm, 280, 61 (1942).
21. H. Uota, T. Makamura, Chem. Abstrs. 1953, 3880; Япон. пат. 3614 (50).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 9

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, В. Т. АЛЕКСАНЯН, Т. Ф. БУЛАНОВА, А. Л. ЛИБЕРМАН, Е. А. МИХАЙЛОВА, А. Ф. ПЛАТЭ, Х. Е. СТЕРИН и С. А. УХОЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФРАКЦИИ С Т. КИП. 150—250° ЭМБЕНСКОЙ НЕФТИ

Применение разработанного нами комбинированного метода исследования индивидуального углеводородного состава бензинов [1] дало возможность успешно выяснить качественно и количественно природу углеводородов в ряде бензинов с концом кипения 150° [2—6]. В 1953 г. мы сделали попытку распространить наш метод и на более высококипящие фракции нефти, причем в качестве примера нами была выбрана фракция с т. кип. 150—250° малосернистой эмбенской нефти Косчагылского месторождения, бензиновая часть которой была исследована нами ранее [5].

Определение полного углеводородного состава фракции с концом кипения значительно выше 150° в настоящее время невозможно из-за необычайной трудности получения необходимого для спектрального анализа набора эталонов, в который должны были бы входить многие сотни труднодоступных, а часто и еще неизвестных углеводородов. Сравнительно с меньшими трудностями связано определение состава ароматических углеводородов и несколько меньше, чем у циклопентанов или циклогексанов. В этом ряду, при одном и том же числе углеродных атомов в молекуле, количество возможных изомеров значительно меньше, чем у парафинов, и несколько меньше, чем у циклопентанов или циклогексанов. Однако и в данном случае поставленная задача оставалась еще очень сложной. Правда, индивидуальный углеводородный состав ароматической части фракции с т. кип. 150—250° нам удалось установить примерно на 50%, но при этом преимущественно за счет довольно полного исследования фракций, выкипающих до 185°, тогда как индивидуальный состав более высококипящих фракций в ряде случаев установить оказалось невозможным. Поэтому мы решили избрать другой путь, а именно попытаться определить содержание в бензине целых групп углеводородов сходного строения. В случае ароматических углеводородов мы воспользовались тем, что в спектрах комбинационного рассеяния моно-, ди-, три- и тетраалкилбензолов имеются линии, характеризующие определенный тип замещения в бензольном ядре независимо от строения алкильных заместителей [7]. На этом основании мы попытались установить количественное содержание в исследуемой фракции отдельных групп ароматических углеводородов, различающихся по числу боковых цепей и по их расположению.

Поскольку циклогексановые углеводороды (за исключением гем-замещенных) по ходу анализа превращаются нами в ароматические углеводороды, мы имели возможность аналогичным образом проа ализировать и их. Однако попытка исследования циклопентановых и парафиновых углеводородов на основании анализа спектральных линий, характеризующих определенное строение молекул, встретила несравненно больше трудностей и пока дала весьма скромные результаты.

Анализ нефтяных погонов, при котором дается групповой состав по таким широким классам, как парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, принято называть групповым анализом. По аналогии.

более детализированный анализ, при котором внутри названных классов дается подразделение по группам углеводородов, объединенных общими структурными признаками (характер цикла, число и расположение боковых цепей, присутствие определенных структурных группировок), мы называем «определением узко-группового состава». Основные результаты определения узко-группового состава ароматической части эмбенского лигроина были частично описаны нами ранее [8]; в названной работе был обоснован спектральный метод определения узко-группового состава и даны конечные результаты, однако не были приведены экспериментальные данные.

В настоящей работе собираются более подробные экспериментальные данные, дающие полное представление о ходе и результатах исследования а также об изменениях в экспериментальной методике, которые приходилось вводить на всех этапах комбинированного метода при переходе от анализа бензиновых фракций к исследованию более высококипящих погонов нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракция с т. кип. 150—250° эмбенской нефти Косчагылского месторождения (добычи 1949 г.) составляла 12,9 вес. % от нефти и имела следующие свойства: n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 0,8141, содержание непредельных углеводородов 3%, серы 0,01%. Ароматические углеводороды были выделены при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле марки КСМ. Чтобы достигнуть той же быстроты и четкости разделения, как и при анализе бензинов, пришлось, принимая во внимание бóльшую вязкость лигроина, применять силикагель несколько меньшей средней дисперсности 56—200 меш., тогда как при разделении бензинов средняя величина зерна составляла 100—200 меш. Вытеснение ароматических углеводородов производилось этиловым спиртом (150 *мл* на 200 *г* силикагеля). При применении меньшего количества спирта (30 *мл* на 200 *г* силикагеля), как в случае выделения ароматики из бензинов, с последующим вытеснением дистиллированной водой, наблюдались большие потери, причем вода проникала в зону лигроина, что нарушало нормальный процесс разделения. При попытке заменить этиловый спирт на н. бутиловый или изоамиловый лучших результатов получить не удалось*. Деароматизированная фракция была свободна от серы, содержала 1% непредельных углеводородов и имела n_D^{20} 1,4423 и d_4^{20} 0,8040. Количество выделенных ароматических углеводородов составило 12,6 вес. % (считая на исходную фракцию с т. кип. 150—250°). Ароматические углеводороды (n_D^{20} 1,5057, d_4^{20} 0,8865) содержали следы непредельных и сернистых соединений (0,01% серы). Потери при разделении составили ~1%.

Выделенные ароматические углеводороды были разогнаны в вакууме с маностатом [9] на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Для разгонки было взято 141,2 *г*, результаты разгонки и свойства полученных узких фракций приведены в табл. 1. Пониженные удельные веса и показатели преломления первых трех фракций заставляют считать, что в них содержится примесь парафинов и нафтенов (до 5—10%).

Результаты оптического исследования узких фракций ароматических углеводородов приведены в табл. 2 и 3. Из этих данных следует, что индивидуальный углеводородный состав первых шести фракций удалось установить на 90—100%; для более высококипящих фракций были получены менее удовлетворительные результаты, как это видно из табл. 2.

* Изменение было внесено также в способ регенерации силикагеля. После вытеснения лигроина этиловым спиртом силикагель в колонке промывался этиловым эфиром (~150 *мл* на 200 *г* силикагеля), а затем дистиллированной водой. Вслед за этим он сушился при 150—160° так, как это было описано ранее [1].

Таблица 1

Разгонка ароматических углеводородов

Фракции	Пределы кипения в °C		n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. %	
	при 18 *мм*	при 760 *мм**			на ароматические углеводороды	на исходную лигроиновую фракцию
I	32,4—51,8	132—156	1,4846	0,8473	4,1	0,52
II	51,8—58,1	156—165	1,4881	0,8536	7,2	0,91
III	58,1—62,0	165—169	1,4963	0,8640	7,1	0,89
IV	62,0—65,0	169—173	1,5006	0,8708	8,1	1,03
V	65,0—70,5	173—182	1,4969	0,8708	5,3	0,67
VI	70,5—74,0	182—185	1,4904	0,8617	5,0	0,62
VII	74,0—80,5	185—193	1,4978	0,8712	5,5	0,70
VIII	80,5—84,7	193—198	1,4929	0,8680	5,1	0,64
IX	84,7—90,2	198—205	1,5018	0,8789	6,2	0,78
X	90,2—95,3	205—212	1,5000	0,8768	5,3	0,67
XI	95,3—102,5	212—221	1,5086	0,8925	7,0	0,88
XII	102,5—118,2	221—240	1,5021	0,8867	6,7	0,84
XIII	118,2—130,4	240—256	1,5212	0,9132	7,4	0,94
XIV	130,4—142,3	256—270	1,5414	0,9379	6,2	0,78
Остаток					6,7	0,85
Потери					7,1	0,89

* Пересчитано по таблицам Дрейсбаха [10]; в табл. 5 и 7 соответствующие графы получены таким же пересчетом.

Всего было обнаружено 29 ароматических углеводородов; кроме того, установлено наличие метилгидринденов, метилнафталинов и диметилнафталинов. Для большинства этих углеводородов установлено их количественное содержание в исследуемой нефтяной фракции.

При определении узко-группового состава на основании спектральных линий, характеризующих определенные структуры [8], было показано, что для первых шести фракций имеется хорошее совпадение между данными, полученными для индивидуального состава и для содержания характерных группировок. Результаты определения узко-группового состава узких фракций приведены в табл. 4. Из этих данных видно, что при анализе большинства фракций получены удовлетворительные результаты. Так, например, узко-групповой состав фракции XII был установлен на 60%, тогда как ее индивидуальный состав удалось установить лишь на 5% (см. табл. 2), узко-групповой состав фракции VII был установлен на 90%, а при определении индивидуального состава этой фракции удалось лишь качественно обнаружить наличие небольшого числа углеводородов.

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Для того чтобы превратить гексагидроароматические углеводороды в ароматические, парафино-нафтеновая часть, полученная после отделения ароматических углеводородов, пропускалась над железо-платиновым катализатором при 300° в слабом токе водорода с объемной скоростью 0,7—0,5 час$^{-1}$. Предварительные опыты показали, что при пропускании этой фракции в отсутствие водорода при большей объемной скорости происходит довольно быстрое отравление катализатора, при работе же в указанных условиях с постепенным уменьшением скорости с 0,7 до 0,5 час$^{-1}$ однократного пропускания было достаточно для исчерпывающей дегидрогенизации и лишь небольшую часть катализата пришлось пропустить повторно. Было пропущено 1028 *г* парафино-нафтеновой фракции и собрано 982 *г* катализата (включая 1 *г*, израсходованный на различные определения), что составляет 95,5% на пропущенную фракцию. Катализат имел следующие свой-

Таблица 2

Результаты оптического исследования узких фракций первичной ароматики

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в вес. % на фракцию
Фракция I	
Толуол	2
Этилбензол	20
o-Ксилол	25
m-Ксилол	30
p-Ксилол	15
	92
Фракция II	
1-Метил-2-этилбензол	5
1-Метил-3-этилбензол	40
1-Метил-4-этилбензол	15
н. Пропилбензол	15
1,3,5-Триметилбензол	15
	90
Фракция III	
1-Метил-2-этилбензол	10
1-Метил-3-этилбензол	5
1-Метил-4-этилбензол	5
н. Пропилбензол	5
1,3,5-Триметилбензол	45
1,2,4-Триметилбензол	25
трет. Бутилбензол	5
	100
Фракция IV	
1,3,5-Триметилбензол	2
1,2,4-Триметилбензол	65
трет. Бутилбензол	10
Изобутилбензол	10
1,2,3-Триметилбензол	5
	92
Фракция V	
1,2,3-Триметилбензол	60
1,2,4-Триметилбензол	10
1-Метил-3-изопропилбензол	5
1-Метил-3-изопропилбензол	5
н. Бутилбензол	5
Изобутилбензол	3
трет. Бутилбензол	2
Гидринден	4
	94
Фракция VI	
1,2,3-Триметилбензол	5
1-Метил-4-изопропилбензол	20
1-Метил-3-изопропилбензол	10
н. Бутилбензол	15
1-Метил-3-н. пропилбензол	20
1,3-Диметил-5-этилбензол	10
1,3-Диметил-4-этилбензол	10
	90
Фракция VII	
1,3-Диметил-5-этилбензол	Есть
1,3-Диметил-4-этилбензол	»
1,2-Диэтилбензол	»
1,3-Диэтилбензол	»
Гидринден	?
Фракция VIII	
1,2,4,5-Тетраметилбензол	10
1,2,3,5-Тетраметилбензол	5
1,3-Диметил-5-этилбензол	Мало
1,3-Диметил-4-этилбензол	»
1,3-Диметил-2-этилбензол	Есть
	15
Фракция IX	
1,2,4,5-Тетраметилбензол	20
1,2,3,5-Тетраметилбензол	40
1,2,3,4-Тетраметилбензол	10
	70
Фракция X	
1,2,3,4-Тетраметилбензол	20
Тетрагидронафталин (?)	5—7
Нафталин	3
	<30
Фракция XI	
1,2,3,4-Тетраметилбензол	5
Тетрагидронафталин (?)	2—3
Нафталин	15
	<23
Фракция XII	
Нафталин	5
β-Метилнафталин	Мало
	>5
Фракция XIII	
α- и β-Метилнафталины (β- ≫ α-)	30—35
	<35
Фракция XIV	
β-Метилнафталин	10—15
Диметилнафталины (преимущественно одна CH_3-группа в положении α)	30—35
	<50

Таблица 3

Индивидуальные ароматические углеводороды, найденные в лигроине

Наименование ароматического углеводорода	Содержание в вес. % на ароматическую часть	Содержание в вес. % на всю фракцию с т. кип. 150—250°	Наименование ароматического углеводорода	Содержание в вес. % на ароматическую часть	Содержание в вес. % на всю фракцию с т. кип. 150—250°
Толуол	0,08	0,01	1,3-Диметил-5-этилбензол	>0,50	>0,06
Этилбензол	0,82	0,10	1,2-Диэтилбензол	+	+
o-Ксилол	1,03	0,13	1,3-Диэтилбензол	+	+
m-Ксилол	1,23	0,16	1,2,3,4-Тетраметилбензол	2,03	0,25
p-Ксилол	0,61	0,08	1,2,3,5-Тетраметилбензол	2,74	0,34
н. Пропилбензол	1,43	0,18	1,2,4,5-Тетраметилбензол	1,75	0,23
1-Метил-2-этилбензол	1,07	2,14	Гидринден	0,21	0,03
1-Метил-3-этилбензол	3,24	0,41	Метилгидринден	+	+
1-Метил-4-этилбензол	1,43	0,19	Тетрагидронафталин	0,58	0,08
1,2,3-Триметилбензол	3,93	0,49	Нафталин	1,55	0,19
1,2,4-Триметилбензол	7,58	0,97	Метилнафталины	>3,15	>0,40
1,3,5-Триметилбензол	4,44	0,56	Диметилнафталины	>2,17	>0,27
н. Бутилбензол	1,02	0,13	Не расшифровано	37,93	4,76
Изобутилбензол	0,96	0,12	Остаток от разгонки	6,7	0,85
трет. Бутилбензол	1,27	0,15	Потери при разгонке	7,1	0,89
1-Метил-3-н. пропилбензол	1,00	0,12	Идентифицировано ароматических углеводородов	48,25	6,11
1-Метил-3-изопропилбензол	0,77	0,09			
1-Метил-4-изопропилбензол	1,26	0,17			
1,3-Диметил-2-этилбензол	+	+			
1,3-Диметил-4-этилбензол	>0,50	>0,06		100,0	12,61

ства: n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 0,8151, анилиновая точка 57,0°, бромное число 3,77, смесь Катвинкеля поглощала 18%, содержание непредельных углеводородов 3,6%.

Отделение «вторичной» ароматики при помощи хроматографической адсорбции. Полученный катализат подвергался хроматографическому адсорбционному разделению, причем были выделены: ароматика, образовавшаяся в результате дегидрогенизации циклогексановых углеводородов (так называемая «вторичная» ароматика), и парафино-циклопентановая часть. Присутствие в катализате 3,6% непредельных углеводородов усложнило процесс разделения: была собрана довольно значительная промежуточная фракция, содержащая большую часть непредельных углеводородов. Эта фракция была обработана небольшим количеством концентрированной серной кислоты с целью их удаления; остаток был повторно хроматографирован. Результаты разделения таковы: из 671,1 *г* катализата получено 107,9 *г* ароматических углеводородов (16,07%) и 533,9 *г* смеси парафинов, циклопентанов и циклогексанов с геминальными группами (79,55%). Потери (включая непредельные углеводороды) составили 29,3 *г* (4,38%).

Исследование «вторичной» ароматики. Поскольку ароматические углеводороды содержали некоторое количество непредельных углеводородов, последние были прогидрированы на холоду в присутствии палладированного угля. Общее количество ароматических углеводородов было пересчитано на количество циклогексановых углеводородов, из которых они образовались; содержание последних в исходном лигроине оказалось равным 13,1%. Далее ароматические углеводороды были разогнаны в вакууме на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок, для разгонки было взято 81,5 *г* с n_D^{20} 1,5091, d_4^{20} 0,8925. Результаты разгонки приведены в табл. 5.

Таблица 4

Состав первичной ароматики (узко-групповой) с учетом данных индивидуального анализа

Группы углеводородов	Содержание фракции, в вес. %														Содержание в вес. %	
	I*	II*	III*	IV*	V*	VI*	VII****	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	на ароматическую часть	на всю фракцию с т. кип. 150—250°
Однозамещенные гомологи бензола	22	15	10	20	10	15	20	10	3	15	20	15	15	—	11,8	1,49
1,2-Двузамещенные	25	5	10	—	—	—	10	5	3	5	Мало	5	Мало	—	3,7	0,47
1,3-Двузамещенные	30	40	5	—	5	30	5	15	2	5	»	?	—	—	7,8	0,98
1,4-Двузамещенные	15	15	5	—	5	20	10	25	3	2	?	10	Мало	—	6,1	0,77
1,2,3-Трехзамещенные	—	—	—	5	60	5	5	10	3	1	2	Мало	—	—	5,0	0,63
1,2,4-Трехзамещенные	—	—	25	65	10	10	25	10	3	25	5	10	—	—	12;6	1,60
1,3,5-Трехзамещенные	—	—	45	2	—	10	15	5	3	—	10	15	—	15**	8,8	1,11
Четырехзамещенные*	—	—	—	—	—	—	—	15	70	20	5	—	—	—	6,6	0,82
Гидринден и его гомологи*	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,03
Тетрагидронафталин и его гомологи*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	3	—	—	—	0,6	0,08
Нафталин*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	15	5	—		1,6	0,20
Метилнафталины*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	++	30	15	3,1	0,40
Диметилнафталины***	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	35	2,2	0,27
Расшифровано всего	92	90	100	92	94	90	90	95	90	83	60	60	45	65	70,1	8,82
Не расшифровано	8	10	0	8	6	10	10	5	10	15	40	40	55	35	16,1	2,03
Остаток от разгонки	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		6,7	0,85
Потери	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		7,1	0,89

* Данные индивидуального анализа.
** Вместе с одно- и 1,3-двузамещенными бензола.
*** Преимущественно одна CH_3-группа в положении 1.
**** В данные по анализу фракций VI и VII внесены некоторые уточнения по сравнению с предыдущим сообщением [8].

Таблица 5

Разгонка «вторичной» ароматики

Фракция	Пределы кипения в °С		n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание	
	при 18 *мм*	при 760 *мм* [10]			в % по весу на получ. ароматические углеводороды	соответств. циклогексановых углеводородов в вес.% в исходном лигроине
I	52,9—71,7	158—182	1,4963	0,8707	13,9	1,84
II	71,7—79,3	182—191	1,4972	0,8712	10,2	1,35
III	79,3—91,2	191—207	1,5010	0,8803	10.3	1,37
IV	91,2—101,5	207—219	1,5089	0,8917	10,3	1,35
V	101,5—115,5	219—237	1,5028	0,8840	10,9	1,43
VI	115,5—127,0	237—251	1,5274	0,9149	10,4	1,36
VII	127,0—142,3	251—270	1,5274	0,9155	11,2	1,46
Остаток					7,1	0,93
Потери					15,7	2,05

Полученные фракции ввиду малого общего количества были собраны в столь широких пределах, что провести сколько-нибудь уверенный анализ на индивидуальные углеводороды не удалось, поэтому в них было определено содержание одно- и многоядерных ароматических углеводородов

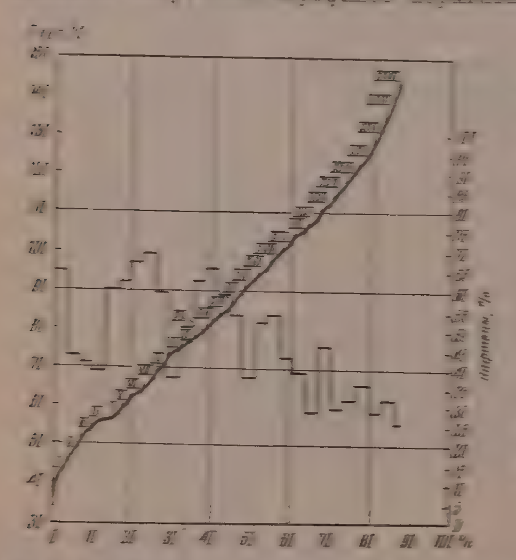
Таблица [illegible]

Узко-групповой состав «вторичной» ароматики

Типовые группы углеводородов во «вторичной» ароматике	Содержание во фракциях, в вес. %							[illegible] в %	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[illegible]	[illegible]
Однозамещенные гомологи бензола	3	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,2-Двузамещенные	[illegible]	[illegible]	5					[illegible]	[illegible]
1,3-Двузамещенные	15	15	15					[illegible]	[illegible]
1,4-Двузамещенные	[illegible]	[illegible]	[illegible]					[illegible]	[illegible]
1,2,3-Тризамещенные	4	[illegible]	[illegible]					[illegible]	[illegible]
1,2,4-Тризамещенные	5	10	[illegible]					[illegible]	[illegible]
1,3,5-Тризамещенные	5	[illegible]	[illegible]					[illegible]	[illegible]
Четырехзамещенные			[illegible]	[illegible]				[illegible]	[illegible]
[illegible]			[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]	[illegible]
[illegible]						[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]									
Расшифровано	84	85	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Нерасшифровано	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]								[illegible]	[illegible]
Потери								[illegible]	[illegible]

[illegible]

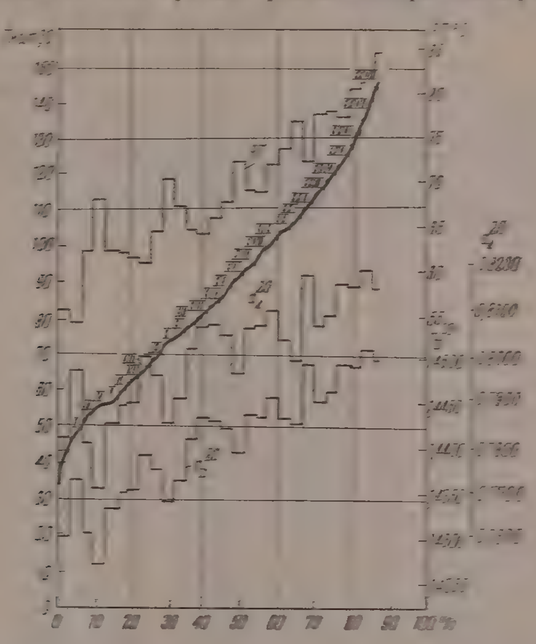
Исследование парафино-циклопентановой части. [illegible]



Фиг. 1. Результаты разгонки и физические свойства узких фракций парафино-нафтеновой части [illegible]. Жирная линия — кривая разгонки

[illegible]

водородов в парафино-нафтеновой части по физическим константам, в частности по анилиновым точкам, может считаться надежным лишь для фракций, выкипающих примерно до 150°. При исследовании более высококипящих фракций, в связи с наличием в них наряду с моноциклическими нафтенами также и бициклических, метод анилиновых точек становится уже ненадежным. По этой причине разные авторы пользуются при рас-



Фиг. 2. Содержание нафтенов в узких фракциях парафино-нафтеновой части после удаления гексагидроароматических углеводородов. Жирная линия — кривая разгонки

четах весьма различными коэффициентами, что приводит к результатам, сильно отличающимся друг от друга. Однако при всей условности такого рода определений мы сочли возможным привести в табл. 7 и на фиг. 2 содержание нафтенов в полученных узких фракциях, воспользовавшись коэффициентами, предложенными Масловым [11].

Изучение спектров комбинационного рассеяния света полученных узких фракций показало, что в этих спектрах, наряду со значительным числом слабых диффузных линий, часто встречаются довольно яркие линии. Спектральные данные были более детально проанализированы для первых десяти фракций, эти данные подтверждают высокое содержание нафтенов в исследованном лигроине. Во фракции I найдены 1.1.2-, 1.1.3- и 1.1.4-триметилциклогексаны, однозамещенные и 1.2-двузамещенные циклопентаны. В ряде фракций содержатся циклогексановые и циклопентановые углеводороды с двумя заместителями у одного и того же атома углерода кольца (гем-замещенные). Замещенные циклопентаны (типа 1.1.2- и 1.1.3-триалкилциклопентанов) характеризуются линиями 680—690 $см^{-1}$. Гем-замещенные циклогексаны характеризуются наличием линий 526, 558, 713 и 726 $см^{-1}$. К сожалению, ввиду крайней недостаточности эталонных углеводородов, спектры которых были ранее исследованы, более точных представлений о природе нафтеновых и парафиновых углеводородов получить не удалось.

Таблица 7

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части лигроина

Фракции	Пределы кипения в °С		n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка	Содержание, %		
	при 18 *мм*	при 760 *мм* [10]				нафтенов	фракции на парафино-нафтеновую часть	фракции на лигроин
I	33,9—45,0	134—149	1,4300	0 7813	56,2	65	3,15	2,07
II	45,0—50,0	149—155	1,4363	0,7967	64,7	43	3,35	2,20
III	50,0—54,0	155—160	1,4303	0,7802	62,8	54	3,10	2,04
IV	54,0—56,2	160—163	1,4269	0,7700	67,6	39	3,00	1,97
V	56,2—58,5	163—166	1,4331	0,7846	62,7	60	3,10	2,04
VI	58,5—60,9	166—169	1,4349	0,7886	62,5	62	3,15	2,07
VII	60,9—63,6	169—172	1,4351	0,7894	61,9	67	3,20	2,10
VIII	63,6—67,7	172—177	1,4390	0,7995	61,6	69	3,20	2,10
IX	67,7—71,7	177—181	1,4374	0,7954	64,8	59	3,15	2,07
X	71,7—74,0	181—185	1,4339	0,7846	70,7	37	3,15	2,07
XI	74,0—76,7	185—188	1,4362	0,7901	67,7	50	3,20	2,10
XII	76,7—79,3	188—192	1,4408	0,8012	65,1	62	3,20	2,10
XIII	79,3—82,0	192—196	1,4432	0,8062	64,6	65	3,25	2,13
XIV	82,0—84,8	196—199	1,4429	0,8064	66,5	58	3,25	2,14
XV	84,8—89,1	199—204	1,4420	0,8041	68,1	53	3,25	2,13
XVI	89,1—92,5	204—208	1,4393	0,7956	72,6	37	3,25	2,13
XVII	92,5—95,5	208—212	1,4436	0,8058	69,3	51	3,30	2,17
XVIII	95,5—98,3	212—215	1,4433	0,8063	69,2	53	3,25	2,13
XIX	98,3—103,0	215—221	1,4455	0,8095	72,2	42	3,25	2,13
XX	103,0—104,5	221—223	1,4431	0,8031	74,0	38	3,25	2,13
XXI	104,5—108,1	223—227	1,4425	0,7984	76,9	28	3,25	2,13
XXII	108,1—111,8	227—231	1,4492	0,8175	72,5	45	3,35	2,20
XXIII	111,8—115,6	231—235	1,4450	0,8060	77,7	29	3,25	2,14
XXIV	115,6—120,2	235—242	1,4462	0,8083	77,9	31	3,25	2,13
XXV	120,2—124,6	242—247	1,4491	0,8151	77,2	35	3,25	2,13
XXVI	124,6—131,9	247—256	1,4490	0,8147	80,4	28	3,30	2,17
XXVII	131,9—140,1	256—266	1,4508	0,8183	81,0	31	3,30	2,17
XXVIII	140,1—146,3	266—273	1,4496	0,8141	84,4	25	1,80	1,18
Остаток и потери							11,20	7,36
							100,0	65,67

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что фракция с т. кип. 150—250° эмбенской нефти Косчагылского месторождения содержит 12,6% ароматических углеводородов и примерно такое же количество (13,0%) гексагидроароматических, остальное (за вычетом потерь) представляет собой парафины, циклопентаны и циклогексаны с геминальными заместителями.

Индивидуальный углеводородный состав ароматической части был установлен на 48%, путем определения содержания типичных группировок определенного строения; узко-групповой состав ароматических углеводородов удалось установить на 70%. Узко-групповой состав гексагидроароматических углеводородов был установлен на 46%. Среди найденных 29 индивидуальных ароматических углеводородов преобладают однозамещенные гомологи бензола; к тому же выводу относительно преобладания однозамещенных гомологов бензола и циклогексана приводит и определение узко-группового состава. Среди двузамещенных 1,3- и 1,4-производные преобладают по сравнению с 1,2 производными. Среди гомологов бензола обращает на себя внимание значительное количество трехзамещенных углеводородов, в частности 1,2,4-триметилбензола и его аналогов. Этот тип замещения (1,2,4-) преобладает и среди гомологов циклогексана. Среди четырехзамещенных преобладает изодурол (1,2,3,5-тетраметилбензол).

Среди бициклических углеводородов с конденсированными кольцами были обнаружены нафталин, тетрагидронафталин, декагидронафталин, а также одно- и двузамещенные производные этих углеводородов. Среди первых, видимо, преобладают β-алкилнафталины и β-алкилдекалины, а среди вторых такие, которые имеют один из радикалов в α-положении. Особо следует отметить, что были найдены однозамещенные гомологи дициклогексила типа [структура: циклогексил—циклогексил-R]; такого рода структуры обнаружены в нефти впервые.

Среди циклопентановых и гем-замещенных циклогексановых углеводородов в нефтяной фракции, по-видимому, содержатся углеводороды типа 1,1,2- и 1,1,3-триалкилциклопентанов и 1,1,2-, 1,1,3- и 1,1,4-триалкилциклогексанов. В исследованном ранее бензине из той же нефти [5] также было найдено некоторое количество гем-замещенных циклопентановых и циклогексановых углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Сделана попытка распространить комбинированный метод исследования бензинов на исследование нефтяной фракции с т. кип. 150—250° из эмбенской нефти Косчагылского месторождения. Показано, что эта фракция содержит 12,6% ароматических и 13,0% гексагидроароматических углеводородов. Индивидуальный углеводородный состав ароматической части установлен на 48%, обнаружено 29 углеводородов.

2. Для ароматических и гексагидроароматических углеводородов, выкипающих в указанных выше пределах, можно установить количественно распределение их на группы по типу расположения боковых цепей в бензольном ядре или, соответственно, в циклогексановом кольце, а для многоядерных — по типу связывания колец. Таким путем состав ароматической части удалось установить на 70%, а гексагидроароматической — на 46%.

В парафино-нафтеновой части удалось установить лишь наличие нафтенов с геминальным расположением боковых цепей.

3. Приведены данные по распределению нафтенов по узким фракциям парафино-нафтеновой части на основании изучения удельных весов, показателей преломления и анилиновых точек этих фракций.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Поступило
4.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 100.
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 278.
4. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 456.
5. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сущинский,

Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 865.
6. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова и В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 1053.
7. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 608 (1953); D. H. Rank, M. R. Fenske et al., Anal. Chem. 19, 700 (1947), W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Anal. Chem. 22, 1074 (1950).
8. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин и С. А. Ухолин, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 6, 704 (1954).
9. М. И. Розенгарт, А. Л. Либерман и Д. М. Дубинин, Ж. анал. хим. 11, 1351 (1956).
10. R. R. Dreisbach, Pressure — volume — temperature relationships of organic compounds, 3 изд., 1952, Handbook Publishers, Inc., USA, Sandusky, Ohio.
11. П. С. Маслов, Метод количественного определения группового химического состава топлива Т-1 (проект Государственного общесоюзного стандарта), 1953 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Е. А. ТИМОФЕЕВА, Н. И. ШУЙКИН, Т. П. ДОБРЫНИНА и В. М. КЛЕЙМЕНОВА

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЖИЗНИ КАТАЛИЗАТОРА БЕЗ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПЕНТАНА

Настоящее исследование является продолжением наших работ по изучению реакции дегидрогенизации пентанов в присутствии алюмохромокалиевого катализатора

$$C-C-C-C-C \xrightarrow{-H_2} \begin{cases} C-C=C-C-C \\ C=C-C-C-C \end{cases}$$

$$\underset{\displaystyle C}{\overset{}{C-\underset{|}{C}-C-C}} \xrightarrow{-H_2} \begin{cases} C-\underset{\underset{\displaystyle C}{|}}{C}-C=C \\ C-\underset{\underset{\displaystyle C}{|}}{C}=C-C \\ C=\underset{\underset{\displaystyle C}{|}}{C}-C-C \end{cases}$$

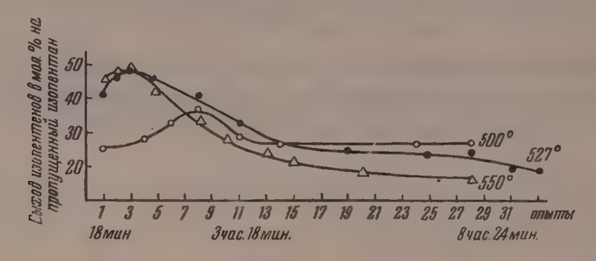
Ранее [1, 2] нами было показано, что реакция дегидрогенизации н.пентана и изопентана в пределах температур 500—550° практически достигает равновесия. Кроме того, было установлено, что чем выше температура проведения реакции, тем меньше зависят выходы амиленов от увеличения объемной скорости [3]. При 550° выходы амиленов при пересчете на пропущенный углеводород практически одинаковы при проведении реакции в пределах объемных скоростей от 0,3 до 1,1 час$^{-1}$. В данном исследовании изучалось влияние на реакцию дегидрогенизации изопентана продолжительности рабочих циклов между регенерациями при температурах 500, 527 и 550°. Полученные результаты позволили уточнить рекомендации для выбора оптимальных условий реакции дегидрогенизации изопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов и анализ катализатов описаны нами ранее [1, 2]. В каждый опыт бралось 6,23 *г* (10 *мл*) изопентана. На фиг. 1 представлены данные трех серий опытов, проведенных с свежей порцией катализатора при объемной скорости 1,1 час$^{-1}$ при 500, 527 и 550°. Всего без регенерации катализатора при 500 и 550° было проведено по 28 опытов и при 527° — 33 опыта. Здесь же указаны выходы изопентенов в молярных процентах на пропущенный изопентан. В табл. 1 даны основные показатели процесса за разные рабочие циклы.

При рассмотрении полученных результатов видно, что чем выше температура реакции, тем быстрее снижается активность катализатора во

времени. Максимальная активность была проявлена катализатором при 500° в опыте 8, после того как он до этого проводил реакцию в течение 24 час. 24 мин; при 527 и 550° максимальную активность катализатор показал в опыте 3, после проведения реакции в течение 1 часа. Далее активность его падает тем быстрее, чем выше температура, и, начиная с опыта 14, активность катализатора при 500° выше, чем при 527°, а активность его при 527° выше, чем при 550°. Это явление, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что при более высокой температуре



Фиг. 1

образуется больше изопрена, продукты полимеризации которого экранируют часть поверхности катализатора.

Из приведенных в табл. 1 данных видно также, что в катализатах, полученных в первых опытах за рабочий цикл в 18 мин., содержание изопентенов растет с повышением температуры. Однако в катализатах, полученных в течение 3 час. 18 мин., содержание изопентенов при 527° выше, чем при 550°: в первом случае оно составляет 39,6 вес. % на пропущенный изопентан, а во втором — 37,1%. Выходы же изопентенов за рабочий цикл в 8 час. 24 мин., меньше всего при 550°, 26,0% на пропущенный изопентан, и больше всего при 527° (30,0%). Изопентенов на разложенный изопентан получается тем больше, чем ниже температура, что связано, естественно, с меньшей степенью протекания побочных реакций при более низких температурах.

В табл. 1 показан баланс продуктов реакции, из которого следует, что выходы изопрена снижаются с удлинением рабочего цикла при 527 и 550° и практически остаются постоянными при 500°: чем продолжительнее цикл, тем меньше степень коксо- и газообразования. Максимальная производительность катализатора, равная 312 *г/л·час*, получается при проведении реакции в течение 18 мин. при 550°. Однако при более длительном рабочем цикле, в течение 3 час. 18 мин., выгоднее вести процесс при 527°. При этой температуре производительность катализатора составляет 274 *г/л·час* против 256 при 550°.

В табл. 2 приведены данные, полученные в условиях непрерывного круглосуточного испытания устойчивости катализатора. Для этих серий опытов был использован катализатор, ранее проводивший реакцию свыше 200 час. с периодической регенерацией. При каждых условиях проводилось по нескольку серий опытов. После каждой серии опытов катализатор регенерировался в токе воздуха при 650—700° в течение часа, затем, после вытеснения воздуха азотом, он обрабатывался в течение 1,5 час. водородом при температуре опыта. Подобное же активирующее действие оказывает и предварительная обработка катализатора пентаном или изопентаном в течение 10—15 мин. При таких методах регенерации катализатор полностью восстанавливает свою активность.

Таким образом при проведении реакции при 550° рабочие циклы должны быть короткими, и, следовательно, нужна более частая регенерация катализатора. Естественно, что при работе с бо́льшими скоростями производительность катализатора при 550° возрастает с 310 *г/л·час* при 1,1 час$^{-1}$ до 410 при 1,7 час$^{-1}$, несмотря на меньшее содержание изопен-

Таблица 1

Результаты каталитического дегидрирования изопентана в зависимости от продолжительности рабочего цикла без регенерации катализатора

Основные показатели процесса	500°			527°			550°		
	18 мин.	3 час. 18 мин.	8 час. 24 мин.	18 мин.	3 час. 18 мин.	8 час. 24 мин.	18 мин.	3 час. 18 мин.	8 час. 24 мин.
Количество опытов	1	11	28	1	11	28	1	11	28
Количество пропущенного изопентана в *г*	6,23	68,53	174,44	6,23	68,53	174,44	6,23	68,53	174,44
Выход жидкого катализата в вес.%	93,6	93,9	94,4	89,9	90,0	93,1	87,0	87,0	88,5
Свойства жидкого катализата:									
n_D^{20}	1,3620	1,3627	1,3620	1,3680	1,3684	1,3647	1,3723	1,3682	1,3629
Содержание изопентенов в вес.%	26,0	32,1	28,8	43,9	44,0	32,2	51,8	42,6	29,5
Содержание изопрена в вес.%	1,1	1,0	1,0	2,6	2,6	1,8	4,5	3,2	2,2
Выход изопентенов на пропущенный изопентан в вес.%	24,3	30,1	27,2	39,5	39,6	30,0	45,1	37,1	26,0
Выход изопентенов на разложенный изопентан в вес.%	77,7	82,0	81,4	77,6	77,8	78,8	74,8	72,5	68,3
Выход изопрена на разложенный изопентан в вес.%	3,4	2,9	2,9	4,6	4,6	4,4	6,5	5,4	5,0
Количество газа в *л* (НТД)	0,630	8,191	20,308	1,520	13,316	24,053	1,928	15,684	27,340
Молярный баланс: (мол.% на пропущенный изопентан)									
изопентан	70	65	70	51	50	63	39	50	64
изопентены	25	30	28	41	41	31	45	38	27
изопрен	1	1	1	2	3	2	4	3	2
кокс	2	2	1	5	3	2	7	4	3
газ	1	1	1	3	2	1	6	4	3
Производительность катализатора по изопентенам в *г* на 1 *л* катализатора в час	168	208	188	273	274	206	312	256	181
Производительность катализатора по изопрену в *г* на 1 *л* катализатора в час	6	7	7	16	16	12	27	19	13

Таблица 2

Результаты испытаний активности и устойчивости алюмохромокалиевого катализатора в условиях непрерывной работы

Основные показатели активности и устойчивости алюмохромокалиевого катализатора	500°	527°	550°			
	$c=6$; $v=1,1$	$c=3$; $v=1,1$	$c=1$; $v=1,1$	$c=2$; $v=1,1$	$c=1$; $v=1,7$	$c=2$; $v=1,7$
Содержание изопентенов в катализате в вес. %	29	42	48	36	44	33
Содержание изопрена в катализате в вес. %	1	2	4	3	4	3
Выход изопентенов на пропущенный изопентан в вес. %	27	38	43	32	40	31
Выход изопентенов на разложенный изопентан в вес. %	81	78	77	72	76	79
Выход изопрена на разложенный изопентан в вес. %	3	4	7	6	9	8
Производительность катализатора по изопентенам в *г/л/час*	189	262	310	222	410	326
Производительность катализатора по изопрену в *г/л/час*	7	12	26	18	37	32

Примечание. c — производительность рабочего цикла в часах; v — объемная скорость в час$^{-1}$.

тенов в катализате (48 и 44% соответственно), так как при этом расходуется бóльшее количество исходного углеводорода. С целью повышения производительности катализатора возможно, по-видимому, проводить реакцию дегидрогенизации изопентана с еще более высокими скоростями. При 527° можно проводить реакцию более длительными циклами, чем при 550°. Так, в катализате, полученном при 527° в 3-часовом рабочем цикле, содержится на 6% больше изопентенов, чем в катализате, полученном при 550° в 2-часовом цикле. Выход изопентенов на разложенный изопентан также выше при 527°, чем при 550°, а именно 78% против 72%. При 527° в 3-часовом рабочем цикле производительность катализатора по изопентенам составляет 262 *г/л·час*, а при 550° в 2-часовом рабочем цикле — 222 *г/л/час*. При 500° производительность катализатора является наиболее низкой и падает до 189 *г/л·час*. Выход изопентенов на пропущенный изопентан также сравнительно невысок и не превышает 27%. Однако выход изопентенов на разложенный углеводород является высоким и достигает 81%. Кроме того, при этой температуре можно проводить реакцию более длительными рабочими циклами, чем при 527 и 550°.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние продолжительности работы катализатора без регенерации на реакцию дегидрирования изопентана при 500, 527 и 550°: чем выше температура проведения реакции, тем быстрее снижается активность катализатора.

2. При 550° целесообразнее проводить реакцию короткими рабочими циклами, не более часа, на высоких объемных скоростях. При 527° можно проводить дегидрирование изопентана более продолжительными циклами около 3 час., а при 500° еще более продолжительными рабочими циклами, до 6—8 час.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 570.
2. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 726.
3. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 875.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

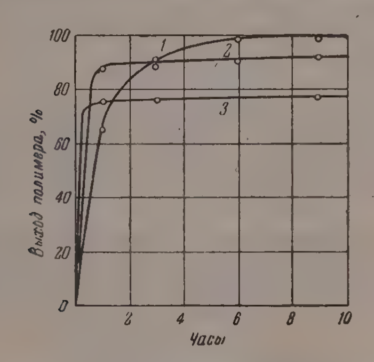
А. Ф. НИКОЛАЕВ, С. Н. УШАКОВ и И. Г. КРАСНОСЕЛЬСКАЯ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСУКЦИНИМИДА

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о полимеризации винилсукцинимида и о свойствах его полимера. Винилсукцинимид был получен при пиролизе β-ацетоксиэтилсукцинимида по описанной нами ранее методике [1]. Изучению подверглась реакция полимеризации указанного мономера в блоке и растворителе.

Полимеризация в блоке. Винилсукцинимид не полимеризуется в отсутствии инициатора даже при повышенной температуре (200°), но при добавлении перекисей легко превращается в полимер уже при температуре плавления (48—49°). Опыты по полимеризации в блоке были проведены при температурах 50, 65 и 85° в присутствии 0,2% перекиси бензоила (ПБ). Данные опытов, представленные на фиг. 1, свидетельствуют о значительной скорости полимеризации винилсукцинимида. При 50°



Фиг. 1. Влияние температуры на скорость полимеризации винилсукцинимида:

1 — 50°; *2* — 65°; *3* — 85°

Фиг. 2. Зависимость скорости полимеризации винилсукцинимида от корня квадратного из концентрации инициатора:

1 — длительность процесса 1 час; *2* — длительность процесса 3 часа

за 6 час. образуется полимер с выходом ~100%. Но, при более высоких температурах общий выход полимера уменьшается и тем значительнее, чем выше температура полимеризации. Одновременно с этим из фиг. 1 видно, что скорость процесса увеличивается с повышением температуры, но после достижения определенной степени превращения дальнейшее образование полимера практически прекращается.

Указанные факты объясняются тем, что реакция полимеризации винилсукцинимида протекает очень быстро и сопровождается большим выделением тепла. При этом происходит повышение температуры полимеризационный смеси и более быстрое разложение перекиси бензоила.

При отсутствии же инициатора полимеризация винилсукцинимида не происходит. Рост температуры полимеризационной смеси при различных скоростях реакции полимеризации был показан нами на примере винилфталимида [2]. Кроме того, на увеличение скорости распада перекиси несомненно влияет и сам мономер, являющийся третичным амином. Из литературных данных известно, что в присутствии первичных, вторичных и третичных аминов разложение перекисей происходит значительно быстрее и в некоторых случаях даже со взрывом [3].

Таблица 1

Полимеризация винилсукцинимида в блоке при 50°
(время полимеризации 6 час.)

Взято инициатора в %		Выход полимера в %
ПБ	АН	
0,1	—	95,0
—	0,1	57,0
0,2	—	100,0
—	0,2	89,0

Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость образования поливинилсукцинимида при 50° показано на фиг. 2. Полученные данные свидетельствуют о значительной скорости полимеризации винилсукцинимида в первый час и постепенном уменьшении ее с увеличением длительности процесса. За первый час полимеризации винилсукцинимида при двух температурах 50 и 65° были вычислены константы скоростей реакций (0,013 и 0,0385 мин.$^{-1}$, соответственно), а по ним рассчитана энергия активации графическим путем по зависимости $\lg k$ от $1/T$ и уравнению Аррениуса. Величина ее составляет 15,5 *ккал/моль*.

Сравнение скоростей полимеризации винилсукцинимида в присутствии небольшого и равного весового количества перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила (АН) (0,1 и 0,2%), приведенное в табл. 1, показывает, что при температуре 50° скорость реакции несколько выше в присутствии ПБ. Для других же мономеров (винилацетата, стирола) скорость полимеризации в присутствии АН выше, чем при добавлении ПБ [4], но разница в скоростях процесса уменьшается с увеличением концентрации инициатора.

Поливинилсукцинимид, полученный блочной полимеризацией при 50° в ампулах или стеклянных формах при добавке не более 0,2% ПБ, представляет собой бесцветный прозрачный полимер. При более высоких температурах или значительном содержании инициатора образуется пористый непрозрачный продукт.

Полимеризация в растворителе. Полимеризация винилсукцинимида в растворителе проводилась в запаянных стеклянных ампулах. В качестве растворителей применялись дихлорэтан, бензол, метиловый спирт

Таблица 2

Полимеризация винилсукцинимида (ВС) в растворителе (р)
(время полимеризации 3 час.)

Растворитель	Весовое соотношение ВС : р	Температура полимеризации в °С	Концентрация ПБ в %	Выход полимера в %	Примечание
Дихлорэтан	1 : 2	85	0,5	96	Полимер в растворе
	1 : 8	85	0,5	80	То же
Бензол	1 : 2	85	0,5	96	Полимер в осадке
	1 : 8	85	0,5	78	То же
Метанол	1 : 2	85	0,5	94	»
	1 : 8	85	0,5	85	»
	1 : 1	50	0,2	94	»
	1 : 2	50	0,2	80	»
Вода	1 : 5	50	0,2	30	»
	1 : 8	50	0,2	20	»
	1 : 10	50	0,2	10	»

и вода. Данные опытов, приведенные в табл. 2, показывают, что при температуре полимеризации 85° с уменьшением концентрации винилсукцинимида в растворе в органическом растворителе скорость полимеризации закономерно снижается, но снижение конверсии, даже при значительном разбавлении, сравнительно невелико. Как известно, при полимеризации обычных мономеров (винилацетата, стирола, метилметакрилата) большое разбавление значительно уменьшает выход полимера. Это, видимо, объясняется высокой активностью винилсукцинимида при повышенной температуре (85°), так как при 50° влияние концентрации растворителя более значительно.

Таблица 3

Характеристическая вязкость растворов поливинилсукцинимида
(температура полимеризации 65°, концентрация ПБ 1%)

Весовое соотношение винилсукцинимида и дихлорэтану	Время полимеризации в часах	Концентрация флуорена в %	[η]
1 : 8	20	4,0	0,39
1 : 8	3	0,5	0,48
1 : 8	3	—	0,48
1 : 5	3	—	0,75*
1 : 3	3	—	0,78*

* Характеристическая вязкость растворимой части.

Методы выделения полимера из раствора в дихлорэтане и сушки сказываются на его растворимости. Независимо от концентрации дихлорэтана, в котором проводится полимеризация винилсукцинимида, полимер, при осаждении в кипящую воду (с целью удаления дихлорэтана путем испарения и непрореагировавшего мономера путем растворения в воде) получается не растворимый в дихлорэтане и других растворителях. Полимер же, осажденный из дихлорэтана в метиловый спирт после низкотемпературной сушки, остается растворимым, если он был получен из 10%-ных и менее концентрированных растворов (температура полимеризации 65°, 1% ПБ, время полимеризации 3 час.). Главную роль при потере растворимости поливинилсукцинимида играет температура. Это подтверждается следующим опытом: полимер, выделенный из дихлорэтана осаждением метанолом и высушенный при 60°, способный растворяться в дихлорэтане, после нагревания в течение 4 час. при 100° и выше теряет способность растворяться и лишь набухает в нем.

Поливинилсукцинимид, полученный блочным методом, не растворим в метиловом и этиловом спиртах, этилацетате, ацетоне, эфире, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, бензине, β-оксиэтилацетамиде, β-ацетоксиэтилацетамиде и набухает в хлорированных алифатических углеводородах, анилине и пиридине, муравьиной, уксусной, трихлоруксусной кислотах, воде, диоксане, феноле и крезоле, фурфуроле и фурфуриловом спирте. Полимер, изготовленный полимеризацией винилсукцинимида в дихлорэтане (12%-ный раствор) с 1% ПБ и 4% флуорена, взятого в качестве активного переносчика цепи, растворяется во всех растворителях (кроме воды), в которых набухает блочный продукт.

Таблица 4

Температура размягчения поливинилсукцинимида, полученного при различных условиях

Способ полимеризации			Температура размягчения в °С
система	температура в °С	количество ПБ в %	
В блоке	50	0,1—0,2	238—240
В блоке	65	0,1—0,2	236—238
В воде	50	0,2	240
В бензоле	85	0,5	236—238
В дихлорэтане	85	0,5	220—222
В метаноле	85	0,5	232—234
В дихлорэтане с 4% флуорена	65	1,0	160

Как известно, характеристическая вязкость растворов полимеров [2] позволяет сравнивать высокомолекулярные вещества: чем больше зна-

чение (η), тем выше молекулярный вес полимера. Данные опытов по определению (η) ряда полимеров, полученных в различных условиях, приведены в табл. 3.

Температура размягчения поливинилсукцинимида зависит от способа его получения и изменяется в пределах 160—240°. Данные определений приведены в табл. 4.

Теплостойкость по Вика блочного поливинилсукцинимида равна 160°, а твердость по Бринелю 22—24 *кг/мм²*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилсукцинимид был синтезирован и очищен по описанной ранее методике [1]. Перекись бензоила и азодиизобутиронитрил перед употреблением перекристаллизовывались из метилового спирта и высушивались до постоянного веса при 20° (10 *мм*). Растворители (дихлорэтан, бензол и метанол) после сушки и перегонки на метровой ректификационной колонке имели характеристики, соответствующие литературным данным [2].

Полимеризация в блоке и в растворителе осуществилась в запаянных стеклянных ампулах по известной методике [5]. Полученные полимеры после освобождения от стекла кипятились в воде (в нескольких порциях) до тех пор, пока раствор брома не переставал обесцвечивать промывную воду (винилсукцинимид растворим в воде). Промытый полимер сушился в вакуум-шкафу до постоянного веса при 60° (10 *мм*).

Характеристическая вязкость полимера определялась по относительной вязкости 0,2%-ных растворов в дихлорэтане [2]. Температура размягчения полимера определялась на стандартной металлической плитке. Скорость нагревания составляла один градус в минуту.

ВЫВОДЫ

1. Изучены некоторые закономерности полимеризации винилсукцинимида в блоке и ряде растворителей (дихлорэтане, бензоле, метаноле и воде) в присутствии перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила.

2. Винилсукцинимид легко полимеризуется и скорость процесса выше в присутствии перекиси бензоила в сравнении с азодиизобутиронитрилом при концентрациях 0,1 и 0,2% и температуре полимеризации 50°. Общая энергия активации полимеризации винилсукцинимида составляет 15,5 *ккал/моль*.

3. Поливинилсукцинимид в определенных условиях (50°, 0,2% перекиси бензоила) образует бесцветные прозрачные блоки с теплостойкостью по Вика до 160°.

4. Полимер обладает ограниченной растворимостью в органических веществах и имеет недостаточную водостойкость.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 8.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев и С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1957**, 1235.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, и М. Э. Розенберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 968.
3. J. Lal, R. Green, I. Polymer Sci., **17**, 403 (1955).
4. S. Okamura, T. Motoyama, J. Polymer Sci., **17**, 429 (1955).
5. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1956**, 83.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

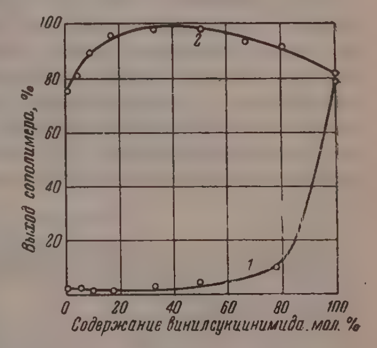
А. Ф. НИКОЛАЕВ, С. Н. УШАКОВ и Р. Б. ГРИНБУРГ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСУКЦИНИМИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В предыдущем сообщении нами указывалось, что винилсукцинимид очень легко полимеризуется в присутствии перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила в блоке и различных растворителях [1]. Образующийся полимер обладает прозрачностью и высокой температурой размягчения (до 240°). Реакция сополимеризации винилсукцинимида до сего времени не нашла освещения в литературе. В настоящем сообщении описывается сополимеризация винилсукцинимида и метилметакрилата и приводятся некоторые свойства сополимеров.

Влияние температуры на скорость совместной полимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата в блоке изучалось при 50 и 65°. Для каждой температуры проводилась сополимеризация образцов при 6—7 различных исходных соотношениях компонентов при длительности полимеризации в ампулах 3 часа и концентрации перекиси бензоила (ПБ) 0,5%. Из фиг. 1 видно, что для исследованной пары мономеров скорость сополимеризации, определенная по выходу сополимера за 3 часа резко возрастает с увеличением температуры реакции для всех исходных соотношений компонентов. Лишь сам винилсукцинимид полимеризуется со значительной скоростью как при 50°, так и 65°. Из данных опытов, проведенных при 50°, следует, что увеличение содержания винилсукцинимида в исходной смеси приводит к увеличению скорости полимеризации.

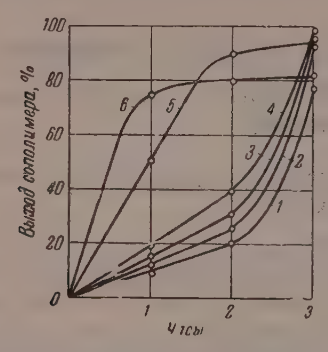


Фиг. 1. Зависимость скорости сополимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата от температуры:
1 — 50°; *2* — 65°

Влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата определялось при температуре 65° с 0,5% ПБ и длительности процесса 1, 2 и 3 часа. Результаты опытов, представленные на фиг. 2, показывают, что при одних и тех же условиях реакции скорость процесса зависит от состава исходной смеси. Добавление винилсукцинимида к метилметакрилату увеличивает общую скорость сополимеризации. За три часа при любом содержании винилсукцинимида в исходной смеси скорость сополимеризации выше скорости полимеризации чистых метилметакрилата и винилсукцинимида и достигает максимального значения при содержании его в 40 мол.%. В последнем случае выход сополимера составляет почти 100%.

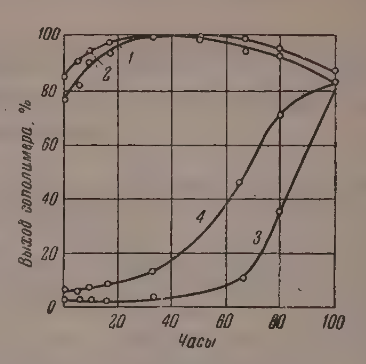
Состав исходной смеси, как известно, определяет состав сополимера. При 100% конверсии взятых мономеров состав сополимера соответст-

вует составу исходной смеси, но на небольшой стадии превращения сополимер должен быть обогащен более активным компонентом. Данные табл. 1 показывают, что более активным компонентом в реакции совместной полимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата является метилметакрилат. Содержание винилсукцинимида в молярных процентах в сополимере ниже его содержания в исходной смеси.



Фиг. 2. Влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата:

1 — чистый метилметакрилат; 2 — молярное соотношение винилсукцинимида к метилметакрилату 5:1; 3 — 2 : 1; 4 — 1 : 1; 5 — 1 : 2; 6 — чистый винилсукцинимид



Фиг. 3. Влияние природы инициатора на скорость сополимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата при температурах 50 и 65°:

1 — ПБ и 2 — АН при 65°; 3 — ПБ и 4 — АН при 50°

Как известно, природа инициатора оказывает большое влияние на скорость полимеризации чистых мономеров или их смесей. Скорость процесса зависит, с одной стороны, от скорости распада инициатора, т. е. от числа радикалов, возникающих в определенный промежуток времени, а, с другой стороны,— от активности свободного радикала. В качестве объектов исследования были взяты перекись бензоила (ПБ) и азодиизобутиронитрил (АН) в количестве 0,5 вес.%. Полимеризация смесей мономеров осуществлялась при 50 и 65°. Из полученных данных, представленных на фиг. 3, видно, что при довольно значительных концентрациях инициаторов (0,5%) скорость сополимеризации в присутствии АН, выше, чем в присутствии ПБ, но с повышением температуры разница в скоростях процесса снижается. Установленные закономерности совместной полимеризации винилсукцинимида позволили разработать условия получения сополимеров указанной пары мономеров в блоке, растворителе и суспензии.

Таблица 1

Состав сополимеров винилсукцинимида (ВС) и метилметакрилата, полученных при 65°

Содержание ВС в исходной смеси в мол.%	Степень превращения в %	Содержание ВС в сополимере в мол.%
9,1	5,5	4,4
16,7	20,5	6,8
33,3	14,0	15,9
50,0	15,6	23,3

Блочная полимеризация смеси винилсукцинимида и метилметакрилата различного состава (при молярном соотношении 5 : 1, 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2) проводилась в стеклянных формах (70 × 140 *мм*) в присутствии 0,5% ПБ в воздушном термостате при постепенном повышении температуры от 50 до 100° в течение 40 час. При всех соотношениях компонентов были получены бесцветные прозрачные листы органического стекла толщиной 2 *мм*.

В растворителе дихлорэтане при содержании 0,5% ПБ получен сополимер винилсукцинимида и метилметакрилата, при молярном соотношении компонентов 1 : 1. При температурах 65—70° за 7—8 час. превращение достигает 95—98%. Выделение продукта осуществлялось постепенным выливанием вязкого раствора в кипящую воду. Сополимер после испарения растворителя выделялся в виде тонких пористых пленок быстро сохнущих при нагревании до 70—80°.

Таблица 2

Характеристическая вязкость [η] сополимеров

[винилсукцинимид (ВС) и полиметилметакрилат (ПММА)]

Содержание ВС в сополимере в мол.%	Метод полимеризации	[η]	
		ПБ	АН
ПММА	В блоке	2,55	1,80
5	То же	2,40	1,65
10	»	2,13	1,60
16	»	1,95	1,57
33	»	1,80	1,50
50	»	1,80	1,50
ПММА	В растворителе	0,46	—
33	То же	0,72	—
50	»	0,91	—

Суспензионная полимеризация винилсукцинимида и метилметакрилата проводилась при 70°. За 5 час. в присутствии 1% ПБ, 0,2% поливинилового спирта и соотношении водной фазы к смеси мономеров 10 : 1 образуются бесцветные прозрачные гранулы сферической формы диаметром от 0,5 до 2 *мм*, содержащие 33 и 50 мол. % винилсукцинимида. Свойства сополимеров винилсукцинимида и метилметакрилата определялись на образцах, доведенных до глубокой степени превращения (до 100%). В указанных образцах содержание винилсукцинимида отвечает его содержанию в исходной смеси.

Растворимость сополимеров определялась в 10 растворителях по известной методике [2]. Оказалось, что сополимеры, содержащие 50 мол. % винилсукцинимида растворяются в метиленхлориде, дихлорэтане, хлороформе, пиридине, диоксане, фурфуроле и уксусной кислоте. Лучшими растворителями (выводы сделаны из чисел осаждения [2]) являются дихлорэтан и диоксан. Уменьшение содержания винилсукцинимида в сополимерах (до 16 мол.%) улучшает их растворимость. Они начинают растворяться также в бензоле, ацетоне и этилацетате.

О величине молекулярного веса сополимеров можно судить по их характеристической вязкости, которая определялась нами из относительной вязкости 0,2%-ных растворов сополимеров в дихлорэтане по восьмой формуле Биллмейера [3], хорошо согласующейся с известным графическим методом нахождения [η]. Почти одинаковые значения [η] получаются лишь при определении относительной вязкости разбавленных растворов (0,1—0,3%). Методика проведения измерения вязкости дана нами ранее [2]. Значения характеристической вязкости для сополимеров, полученных при 65° в присутствии ПБ и АН, представлены в табл. 2.

Таблица 3

Некоторые свойства сополимеров

Содержание ВС в сополимере в мол.%	Твердость по Бринелю *кг/мм²*	Температура размягчения в °С	Теплостойкость по Вика в °С	Водопоглощение, в %	Пленки с 20% ДБФ	
					разрыв в *кг/см²*	удлинение в %
ПММА	12	116	95	0,2	252	7,0
5	—	124	—	0,25	—	—
10	—	127	—	0,30	—	—
16	—	130	—	0,35	—	—
33	18	134	117	0,45	260	6,0
50	20	145	125	0,80	272	5,5

Из данных табл. 2 видно, что характеристическая вязкость блочных сополимеров снижается по мере увеличения содержания винилсукцинимида в сополимере. Но вязкость сополимеров, полученных в дихлорэтане, возрастает по мере увеличения содержания винилсукцинимида в сополимере. Этот факт является дополнительным подтверждением того, что растворитель оказывает слабое влияние на полимеризацию винил-

сукцинимида, как это было показано нами в предыдущем сообщении [1]. Скорость процесса и молекулярный вес полимера снижаются в гораздо меньшей степени, чем это имеет место для полимеров из метилметакрилата, винилацетата и стирола, полученных в растворителе.

Представляют интерес сравнительные данные по вязкости сополимеров, полученных в присутствии инициаторов — перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила. Вязкость первых выше. В этом, видимо, проявляется влияние метилметакрилата, который образует полимер в присутствии перекиси бензоила с бо́льшим молекулярным весом, чем в присутствии АН. Такую же картину показывает и полибутилметакрилат. Но иное положение наблюдается в случае полимеров винилацетата, стирола и сополимеров винилсукцинимида со стиролом, молекулярный вес которых при полимеризации в присутствии азодиизобутиронитрила оказывается более высоким.

Для сополимеров различного состава, полученных в блоке в ампулах или формах, были определены температура размягчения, теплостойкость по Вика, водопоглощение за 24 часа и твердость по Бринелю. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что температура размягчения, твердость и в некоторой степени прочность на разрыв пленок, пластифицированных дибутилфталатом (ДБФ), возрастают с увеличением содержания винилсукцинимида в сополимере. Так, теплостойкость по Вика сополимера, содержащего 50 мол. % винилсукцинимида на 30° выше теплостойкости полиметилметакрилата, полученного в тех же условиях. Но введение винилсукцинимида в цепочку полиметилметакрилата снижает водостойкость сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилсукцинимид был синтезирован и очищен по описанной ранее методике [4]. Метилметакрилат перед употреблением перегонялся на ректификационной колонке. В работу бралась фракция, кипящая в пределах 99,8—100,1° (760 *мм*) и имеющая n_D^{20} 1,4130. Перекись бензоила и азодиизобутиронитрил перекристаллизовывались из метилового спирта и высушивались до постоянного веса при 20° (10 *мм*). Полимеризация в блоке осуществлялась в присутствии воздуха в запаянных стеклянных ампулах в растворителе и в суспензии — в колбе с обратным холодильником и мешалкой. Очистка полученных сополимеров осуществлялась растворением в дихлорэтане (если было необходимо) и осаждением в кипящую воду, как это было указано ранее [1]. Состав сополимеров определялся по содержанию азота, найденному полумикрометодом Кьельдаля. Водопоглощение образцов сополимеров определялось на таблетках 15 × × 5 *мм* после выдержки в дистиллированной воде в течение 24 час.

ВЫВОДЫ

1. Изучены некоторые закономерности совместной полимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата при 50 и 65° и получены сополимеры различного состава в блоке, растворителе и суспензии.

2. Скорость сополимеризации зависит от состава исходной смеси и возрастает с увеличением содержания винилсукцинимида до 40 мол.%. Процесс образования сополимеров проходит быстрее в присутствии 0,5% инициатора азодиизобутиронитрила в сравнении с перекисью бензоила и разница в скоростях тем заметнее, чем ниже температура полимеризации.

3. Все сополимеры, полученные в блоке (в ампулах или формах) представляют собой бесцветные прозрачные органические стекла.

4. Растворимость, молекулярный вес и водостойкость уменьшаются, а теплостойкость, твердость и прочность на разрыв пластифицированных

пленок возрастают с увеличением содержания винилсукцинимида и в сополимере. Теплостойкость по Вика сополимера, содержащего 50 мол. % винилсукцинимида, на 30° превышает теплостойкость полиметилметакрилата.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
8.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков и И. Г. Красносельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1627.
2. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 226.
3. R. Billmeyer, J. Polymer. Sci., 4, 83 (1949).
4. А. Ф. Николаев и С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1235.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и МАГЕРАМ МАМЕДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ α-ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Замещенные виниловые эфиры общего строения

$$CH_2 = \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}} - OR$$

(где R, R′ — алкил, арил) относятся к классу малоизученных органических соединений. В литературе описано лишь небольшое число представителей замещенных виниловых эфиров. Эти эфиры, главным образом, получались двумя методами: а) конденсацией спиртов с алкилацетиленом и б) отщеплением HBr от β-бромалкилэфиров.

Впервые Фаворский [1] получил α-метилвинилэтиловый эфир по следующей схеме:

$$CH_3C \equiv CH + C_2H_5OH \xrightarrow[170-180^\circ]{KOH} CH_3 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - OC_2H_5.$$

Этим способом Шостаковский и Грачева [2] получили ряд α-замещенных виниловых эфиров. Поскольку данный метод основан на конденсации спиртов с метилацетиленом, он позволяет синтезировать только α-метилзамещенные эфиры; с другими представителями алкилацетиленов эту реакцию осуществлять не удается. В этом отношении интересно отметить, что при конденсации фенилацетилена со спиртами Муре [3] получен виниловый эфир следующего строения $C_6H_5CH = CH - OR$. Следовательно, молекула спирта в данном случае присоединяется в β-положение.

Клайзен [4] получил α-замещенные виниловые эфиры при нагревании кеталей в присутствии фосфорного ангидрида и хинолина:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - OC_2H_5$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}} - (OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow{\text{омыление}} CH_2 = \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} - OC_2H_5.$$

Аналогичным образом из кеталей были получены α-замещенные виниловые эфиры в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [5] или уксусного ангидрида [6]. Последние методы хотя и являются более удобными, но широкого применения не нашли. По-видимому, в этом сказалась трудность получения кеталей.

Кроме указанных методов, замещенные виниловые эфиры получались путем отщепления HBr от β-галоидалкилэфиров. Этот вопрос изучен Лауером и Спилманом [7], которые получали β-галоидалкилэфиры по методу Свален и Борд [8]. Эти авторы [7] с целью отщепления галоид-

водорода от галоидэфиров применяли целый ряд реагентов. Наилучшие результаты были получены при использовании едкого кали.

Нужно отметить, что А. А. Петров [9] при действии спиртовой щелочи на β-йодпропилэтиловый эфир получил замещенный виниловый эфир. Исагулянц и Максимова [10] синтезировали α-пропилвинилметиловый эфир, исходя из 2-метокси-1-хлорпентан и KOH в метаноле.

Однако в указанных условиях, т. е. при действии спиртовой щелочи, а также прокаленного едкого кали не всегда удается осуществить отщепления HBr от β-бромэфиров. Если же использовать порошкообразное едкое кали и удалять эфир из зоны реакции по мере его образования, то можно с хорошими выходами получать замещенные виниловые эфиры. Нами была использована следующая схема реакции получения α-замещенных виниловых эфиров:

$$CH_2=CH-OR \xrightarrow{Br_2} CH_2Br-CHBr-OR \quad (1)$$

$$CH_2Br-CHBr-OR \xrightarrow{R'MgX} CH_2Br-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-OR \quad (2)$$

$$CH_2Br-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-OR \xrightarrow[KOH]{-HBr} CH_2=\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}-OR \quad (3)$$

По приведенной схеме Несмеянов, Луценко и Верещагина [11] получили α-метилвинилбутиловый эфир.

При проведении опытов нами было выяснено, что большое значение имеет скорость нагревания реакционной массы: чем медленнее поднимается температура, тем лучше идет процесс отщепления HBr. В случае высококипящих эфиров полезным оказывается подключение слабого вакуума. Полученные β-бромалкилэфиры и α-замещенные виниловые эфиры приведены в таблице. Доказательством строения виниловых эфиров служил полученный 2,4-динитрофенилгидразон из метилбутилкетона (на примере α-бутилвинилэтилового эфира), температура плавления которого 106°. По литературным данным [12] т. пл. 107°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α,β-Дибромдиэтиловый эфир получали путем бромирования винилэтилового эфира с т. кип. 78—79° (18 *мм*); n_D^{20} 1,5048; d_4^{20} 1,7328 [13].

Синтез β-бромалкилэфиров

β-Бром-α-этилдиэтиловый эфир. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и затвором, помещается 20 *г* Mg и 350 *мл* сухого эфира. По каплям прибавляется при комнатной температуре 90 *г* бромистого этила. После этого полученный комплекс охлаждается до 0° и медленно прибавляется 195 *г* α, β-дибромдиэтиловый эфир. Температура бани поддерживается при 0÷10°. Смесь оставляется на ночь. Разложение проводится льдом. После соответствующей обработки уксусной кислотой эфирный слой промывается 20%-ным раствором NaOH и водой и сушится над $CaCl_2$. После отгонки эфира β-бромид два раза перегоняется над Na. Получено 130,6 *г* β-бром-α-этилдиэтилового эфира с т. кип. 49—50° (14 *мм*). Выход, считая на α,β-дибромид, 86,6%. Аналогичным способом получены другие представители β-бромалкилэфиров, приведенные в таблице.

Таблица

Формула	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	Выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено в %			Вычислено в %			*MR*	
					C	H	Br	C	H	Br	найдено	вычислено
$CH_2Br-\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{CH}}-OC_2H_5$	40—50 (14)	86,6	1,4435	1,2299	39,76—39,73	7,19- 7,33	43,89—44,10	39,77	7,18	44,19	39,06	39,31
$CH_2Br-\underset{C_3H_7}{\underset{\mid}{CH}}-OC_2H_5$	57—58 (8)	72,3	1,4450	1,1781	42,82—42,96	7,52- 7,52	41,38—41,26	43,07	7,69	41,00	44,08	43,93
$CH_2Br-\underset{C_4H_9}{\underset{\mid}{CH}}-OC_2H_5$	79—80 (12)	65,5	1,4472	1,1575	45,95—45,95	8,09—8,12	37,97—38,00	45,93	8,13	38,27	48,28	48,55
$CH_2Br-\underset{C_5H_{11}\text{-}i}{\underset{\mid}{CH}}-OC_2H_5$	84—85 (8)	65,2	1,4480	1,1267	48,39—48,50	8,52- 8,54	35,87—35,60	48,43	8,52	35,87	53,02	53,17
$CH_2Br-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}-OC_2H_5$*	119—120 (12)	66,1	1,5315	1,2942	52,37—52,56	5,70—5,76	—	52,40	5,67	—	54,98	54,34
$CH_2=\underset{C_2H_5}{\underset{\mid}{C}}-OC_2H_5$	86—87,0	53,3	1,4020	0,7831	71,84—71,80	12,11—12,00	—	72,00	12,00	—	31,09	31,08
$CH_2=\underset{C_3H_7}{\underset{\mid}{C}}-OC_2H_5$*	111—112	60,3	1,4075	0,7872	73,58—73,43	12,40—12,43	—	73,68	12,28	—	35,69	35,70
$CH_2=\underset{C_4H_9}{\underset{\mid}{C}}-OC_2H_5$	113—131,5	57,2	1,4135	0,7964	74,30—74,55	12,90—12,79	—	74,49	13,17	—	40,16	40,32
$CH_2=\underset{C_5H_{11}\text{-}i}{\underset{\mid}{C}}-OC_2H_5$*	47—49 (10)	64,3	1,4202	0,7994	76,16 76,18	12,53—12,58	—	76,05	12,67	—	44,98	44,94
$CH_2=\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{C}}-OC_2H_5$	85—86 (10)	54,7	1,5262	0,9716	81,34—81,53	8,20—8,26	—	81,08	8,10	—	46,02	45,95

* Вещества, синтезированные впервые.

Синтез α-замещенных виниловых эфиров

а) α-Этилвинилэтиловый эфир. В круглодонную медную колбу, снабженную дефлегматором и холодильником, помещается 30 г β-бром-α-этилдиэтилового эфира и 30 г порошкообразного KOH. Колба помещается в масляную баню и медленно нагревается. Первые 2 часа температура бани поддерживается при 120—130°, затем медленно поднимается до 180°. При температуре 180—200° начинает выделяться виниловый эфир. Температура пара 40—60°. К концу реакции температура бани поднимается до 230° и включается слабый отсос. Полученный эфир-сырец дважды промывается водой, сушится над поташом и перегоняется над натрием.

б) α-Пропилвинилэтиловый эфир. В медную колбу помещается 80 г β-бром-α-пропилдиэтилового эфира и 80 г порошкообразного KOH. Температура бани медленно в течение 3 час. поднимается до 200° и поддерживается при 210—220°. Температура пара эфира 40—50°.

в) α-Бутилвинилэтиловый эфир. 80 г β-бром- α-бутилдиэтиловый эфир 75 г порошкообразного KOH нагревали в медной колбе в течение 2 час. при 140—150°, а затем температуру подняли до 200—210°. При этом при 95—105° начал выделяться эфир. Условия обработки описаны выше.

г) α-Изоамилвинилэтиловый эфир. В реакцию были взяты 70 г β-бром-α-изоамилдиэтилового эфира и 70 г порошкообразного KOH. Температуру бани постепенно в течение 3 час. подняли до 225° и включали слабый отсос. Температуру бани поддерживали при 235—245°. Эфир выделяется при 80—100°.

д) α-Фенилвинилэтиловый эфир. В медную колбу поместили 40 г β-бром-α-фенилдиэтилового эфира и 40 г порошкообразного KOH. Температуру бани постепенно доводили до 200 и поддерживали при 200—210° в течение 3 час., затем включается слабый вакуум. При температуре 90—100° начинает выделяться виниловый эфир. К концу реакции температуру бани подняли до 260° и несколько усилили вакуум.

ВЫВОДЫ

1. Уточнены условия реакции отщепления HBr от β-бромалкилэфиров с целью синтеза α-замещенных виниловых эфиров.

2. Впервые получены β-бром-α-фенилдиэтиловый эфир, α-пропилвинилэтиловый эфир и α-изоамилвинилэтиловый эфир.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский, Ж. русск.-хим. общ-ва **17**, 143 (1885); **20**, 518 (1888).
2. М. Ф. Шостаковский и Е. П. Грачева, Ж. общ. химии, **23**, 7, 1153 (1953); **23**, 1320 (1953); **27**, 335 (1957).
3. C. Moureu, Bull. Soc. Chim., France (3), **31**, 522 (1904); Compt. Rend. **138**, 206 (1904).
4. L. Claisen, Ber. **31**, 1019 (1898).
5. D. B. Hillian; G. F. Hennion, L. A. Neuwland, J. Am. Chem. Soc. **57**, 544 (1935).
6. A. A. Baum, G. F. Hennion, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 568 (1938).
7. M. Lauer, M. A. Spilman, J. Amer, Chem. Soc. **52**, 651, 3396 (1930).
8. L. C. Swalen, C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1533 (1931).
9. А. А. Петров, Ж. общ. химии **4**, 1117 (1934).
10. В. И. Исагулянц и С. И. Максимова, Докл. АН Арм. ССР **22**, 203 (1956).
11. Р. Шрайнер и Ф. Фьсон, «Систематический качественный анализ органических соединений», М., ИЛ., 1950.
12. А. Е. Фаворский и М. И. Щукина, Ж. общ. химии, **15**, 385 (1945).
13. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и Н. И. Верещагина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1947**, 63.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН, И. Ф. ЖУКОВА и И. П. ЯКОВЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ранее было установлено, что на скелетном никелевом катализаторе сопряженные двойные связи циклических углеводородов, например циклопентадиена [1] и циклогексадиена-1,3 [2], гидрируются последовательно. На катализаторе, поверхность которого блокирована пиридином, циклопентадиен гидрируется только до циклопентена [3]. Изолированная двойная связь C = C не гидрируется.

При изучении состава продуктов реакции гидрирования изопрена на скелетном никеле методами прецизионного фракционирования [4] и оптическим [5] было показано, что после поглощения одного моля водорода в катализате содержится почти только смесь изопентенов. Исследование характера кинетической кривой поглощения водорода и качественное определение наличия диена в растворе вблизи точки перегиба на ней привело и нас к заключению, что двойные связи изопрена на этом катализаторе гидрируются последовательно.

В настоящей работе изучалось также селективное гидрирование двойных связей изопрена на скелетном никелевом катализаторе. Мы нашли, что в присутствии небольших количеств пиридина или хинолина реакция идет только до моноолефина. После поглощения одного моля водорода процесс полностью прекращается и полученный катализат представляет собой смесь изопентенов. Непрореагировавший диен и насыщенный углеводород в гидрюре отсутствуют. Важно отметить, что увеличением концентрации пиридина в растворе нельзя подавить реакцию гидрирования сопряженной связи. В растворе пиридина водород поглощается значительно медленнее, однако расход его и в этом случае равен одному молю.

Экспериментально установленная последовательность гидрирования связей изопрена показывает, что он адсорбируется на никелевом катализаторе значительно сильнее, чем образующиеся изопентены. Аналогично объясняется селективность процесса в присутствии пиридина, который также адсорбционно вытесняет изопентены и сам вытесняется изопреном с поверхности катализатора.

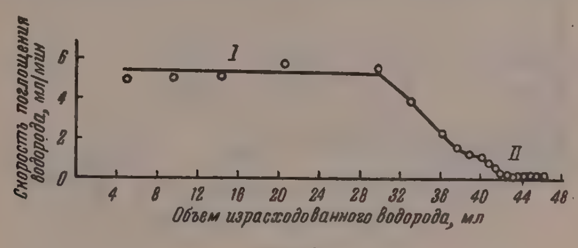
Интересно, что никель, отравленный пиридином или хинолином, сохраняет избирательность действия и при гидрировании водородом под высоким давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Последовательность гидрирования связей изопрена. Применялся свежеперегнанный изопрен с т. кип. 33,8—34,0° (750 *мм*) и n_D^{20} 1,4198. Растворителями служили 96%-ный этиловый спирт или н.гептан. Гидрирование проводилось в стеклянной утке, длиной в 150 *мм*, диаметром 25 *мм*. Хорошее перемешивание всех компонентов системы достигалось

сильным встряхиванием утки на качалке при 800—900 качаниях. Катализатор готовился исчерпывающим выщелачиванием 50%-ного Ni —Al сплава 20%-ной гидроокисью натрия при 105°. Количества катализатора варьировали от 0,04 до 0,35 *г*. В каждом опыте применялась новая порция его. До внесения раствора изопрена катализатор донасыщался водородом.

На фиг. 1 приведена кинетическая кривая гидрирования изопрена (0,1005 *г*) на катализаторе (0,04 *г*) в системе координат: скорость поглощения водорода — объем израсходованного водорода. Из фиг. 1 видно,



Фиг. 1

что на кинетической кривой имеются два характерных участка. На участке *I* реакция протекает с постоянной скоростью. После поглощения 1 *M* водорода наблюдается перелом и скорость реакции постепенно снижается (участок *II*). Характер кинетической кривой и расход водорода на различных ее участках показывают, что сопряженные связи С = С изопрена гидрируются последовательно. Сначала весь наличный изопрен превращается в изопентен и лишь после этого начинается гидрирование образовавшегося моноолефина.

Для подтверждения этого предположения были проведены параллельные опыты в аналогичных условиях, но гидрирование не доводилось до конца. После поглощения определенного объема водорода качалка останавливалась и отбиралась проба раствора, в которой определялось наличие диена методами, примененными Афанасьевым [6] и Байером [7] для качественного определения циклических диенов. Результаты опытов приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что в опытах 1—3 после поглощения 0,80, 0,91 или 0,95 *M* водорода качественная реакция на диен была еще положительной. После поглощения ~1,10 *M* водорода (опыты 5 и 6) качественная реакция на диен была уже отрицательной. Аналогичные результаты были получены при повторном гидрировании изопрена на одной и той же порции катализатора. При этом катализатор проявлял

Таблица 1

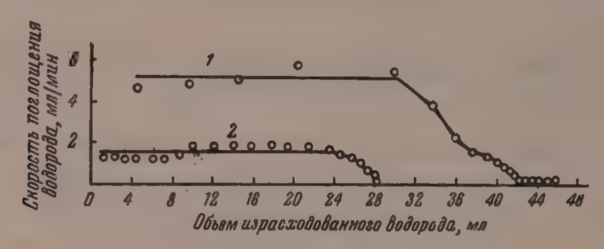
Последовательность гидрирования связей изопрена

(Условия опытов: изопрена 0,1758 *г*, катализатора 0,04 *г*; этилового спирта 2 *мл*; теоретический расход водорода 116 *мл*)

Номер опыта	Расход водорода в молях	Качественные реакции на диен	
		Байера	Афанасьева
1	0,80	Ярко положительная	Ярко положительная
2	0,91	Положительная	Положительная
3	0,95	Слабо положительная	Слабо положительная
4	1,03	Следы	Следы
5	1,09	То же	Отрицательная
6	1,10	Отрицательная	То же

свою обычную активность. Отсюда следует, что резкое снижение скорости реакции на второй стадии процесса обусловлено не дезактивированием катализатора, а адсорбционным вытеснением образующихся изопентенов изопреном.

Селективное гидрирование изопрена в присутствии пиридина. Реакция проводилась в условиях, сходных с предыдущими. 0,04 *г* катализатора встряхивались с 0,05 *мл* пиридина в 5 *мл* спирта. Раствор сливался, в утку вносилось 0,1005 *г* изопрена в 5 *мл* спирта и реакция проводилась, как обычно. В других опытах раствор не сливался и гидрирование проводилось в присутствии пиридина, растворенного в спирте или н.гептане. На фиг. 2 для сравнения показаны кинетические кривые гидрирования изопрена на катализаторе, не подвергшемся обработке пиридином (кривая *1*), и на катализаторе, обработанном пиридином (кривая *2*). Из фиг. 2 видно, что на катализаторе, обработанном пиридином, скорость гидрирования изопрена снижается (в 3—4 раза) и объем израсходованного в реакции водорода составляет примерно 1 *М*, вместо теоретически необходимых 2 *М*. Отдельными опытами подверждено, что после присоединения 1 *М* водорода качественные реакции на диен [6, 7] отрицательны, а реакция на двойную связь с тетранитрометаном [8] — положительна (табл. 2).



Фиг. 2

Исследование показало, что при применении 0,35 *г* катализатора полный эффект селективности достигается уже при наличии 0,2—0,6 *мл* пиридина или хинолина (табл. 3). После поглощения 1 *М* водорода гидрирование полностью прекращается и качественная реакция на диен в растворе отрицательна. При дальнейшем увеличении количества пиридина (или хинолина) относительно веса катализатора объем поглощенного водорода незначительно уменьшается. Таким образом, в присутствии пиридина или хинолина изопрен селективно гидрируется только до моноолефина. Отдельным опытом подтверждено, что в аналогичных условиях,

Таблица 2

Селективность действия никелевого катализатора, обработанного пиридином

(Вес катализатора 0,04 *г*)

Номер опыта	Количества исходных веществ: изопрена в *г*	Количества исходных веществ: пиридина в *мл*	Расход водорода в молях	Качественные реакции на диен: Байера	Качественные реакции на диен: Афанасьева
1	0,2060	0,05	0,58	Положительная	Положительная
2	0,2060	0,05	0,70	То же	То же
3	0,2060	0,10	0,66	»	»
4	0,2060	0,10	0,90	Следы	Следы
5	0,1758	0,10	0,95	То же	То же

в присутствии пиридина, изопентен (2-метилбутен-2) действительно не поглощает водорода. Эффективность действия пиридина при проведении реакции в растворе н. гептана примерно такая же, как и в спирте.

В табл. 4 приведены данные 4 опытов по гидрированию изопрена в количествах от 8,6 до 34,5 *г*. В опытах 1—3 катализатор встряхивался с пиридином в 10 *мл* спирта в течение 5 мин., раствор сливался, вносился изопрен и начиналось гидрирование.

Таблица 3

Влияние количества пиридина или хинолина на селективность гидрирования изопрена

Номер опыта	Количества исходных веществ			Расход водорода в молях	Растворитель
	изопрена в *г*	пиридина в *мл*	хинолина в *мл*		
1	0,07572	—	—	1,80	96%-ный этиловый спирт
2	0,07653	0,2	—	1,13	То же
3	0,07572	0,4	—	0,98	»
4	0,07572	0,6	—	0,96	»
5	0,07572	0,8	—	0,95	»
6	0,07606	—	—	1,84	н.Гептав
7	0,07606	0,2	—	0,92	То же
8	0,07606	0,4	—	0,94	»
9	0,07606	0,6	—	0,89	»
10	0,07572	—	—	1,80	96%-ный этиловый спирт
11	0,07653	—	0,2	1,09	То же
12	0,07653	—	0,4	0,93	»
13	0,07653	—	0,6	0,89	»
14	0,07653	—	0,8	0,89	»
15	0,07606	—	—	1,84	н.Гептан
16	0,07606	—	0,2	0,13	То же

Опыт 4 проводился в растворе пиридина. Как видно из табл. 4, объем поглощенного водорода близок к 1 *М*. Первые 0,7—0,8 *М* водорода поглощаются с большой скоростью (1—2 часа), после чего реакция сильно замедляется. Особенно медленно протекала реакция в опыте 4, когда пиридин не сливался. Полученный катализат полностью перегонялся в интервале 27—38°. Качественными реакциями [6, 7] установлено, что диен в гидрюре отстутствует. Далее катализат анализировался методом комбинационного рассеяния света. Измерение частот в спектрах проводилось по общей методике с оценкой интенсивностей линий визуально в десяти

Таблица 4

Селективность действия никелевого катализатора, обработанного пиридином, при гидрировании больших навесок изопрена

Номер опыта	Количества исходных веществ			Расход водорода в молях
	изопрена в *г*	катализатора в *г*	пиридина в *мл*	
1	9,5	4,0	6	0,86
2	8,6	4,0	2	0,93
3	34,5	10,0	5	0,97
4	19,0	4,0	5	0,96

балльной шкале. Идентификация спектров выполнена с использованием данных по спектрам комбинационного рассеяния света [9]. При снятии спектров КРС были обнаружены следующие частоты в *см*$^{-1}$: 393 (2 ш, дв), 431(2), 443(2), 528(3ш), 888(1), 1083(2), 1343(2), 1415(3), 1654(7), 1684(8) и другие, из которых, в соответствии с данными атласа спектров, частоты 393(2, ш, дв), 431(2), 888(1), 1083(2), 1415(3), 1654(7) и другие соответствуют 2-метилбутену-1, а частоты 393(2ш, дв), 443 (2), 528(3ш) 1343(2), 1684 (8) и другие — 2-метилбутену-2. Других частот в снятых спектрах не обнаружено. По данным анализа спектров КРС во всех фракциях обнаруженные углеводороды находятся приблизительно в равных количествах: 40—50% 2-метилбутена-1 и столько же 2-метилбутена-2.

Селективное гидрирование изопрена под давлением. Реакция проводилась во вращающемся автоклаве емкостью 250 *мл*. В автоклав загружался изопрен и катализатор, предварительно, в течение 5 мин., обработанный в стеклянной утке раствором пиридина в спирте. Автоклав дважды промывался водородом. Затем давалось начальное давление водорода в 45—88 *атм*. Процесс экзотермичен и температура в автоклаве во время опыта повышалась с 20 до 32—35°. Обычно опыт продолжался 35—45 мин. (табл. 5). Объем израсходованного водорода рассчитывался по снижению

Таблица 5

Селективность действия никелевого катализатора, обработанного пиридином, при гидрировании изопрена под давлением

Номер опыта	Количества исходных веществ			Условия опыта		Расход водорода в молях
	изопрена в *г*	катализатора в *г*	пиридина в *мл*	начальное давление водорода в *атм*	максимальн. температура в °С	
1	32,0	5,0	5,0	44,5	35,0	1,0
2	44,8	7,0	5,0	76,0	33,0	1,0
3	31,0	5,0	2,0	82,0	29,0	1,0
4	21,0	2,5	5,0	88,0	25,0	1,0

давления в автоклаве. Оказалось, что и в этих условиях гидрирование полностью прекращается после поглощения 1 *М* водорода. Селективность действия катализатора сохранилась в 5 последовательно проведенных опытах. Полученный продукт полностью перегонялся в пределах 27—36°. Методом комбинационного рассеяния света найдено, что в гидрюре содержится смесь 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2, примерно в равных количествах. Диен и предельные углеводороды отсутствуют.

ВЫВОДЫ

1. Изучались последовательность и селективность гидрирования сопряженных двойных связей изопрена в присутствии скелетного никелевого катализатора.

2. При 20° и атмосферном давлении двойные связи изопрена гидрируются последовательно.

3. На катализаторе, поверхность которого блокирована пиридином или хинолином, изопрен при нормальных условиях гидрируется в смесь изопентенов, после чего реакция полностью прекращается.

4. В присутствии пиридина селективность процесса сохраняется также при гидрировании изопрена под давлением до 88 *атм*.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1171.
2. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 721.
3. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1502.
4. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская и А. М. Гранат, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 670.
5. G. Dupont, Ch. Paquot, Compt. Rend. **205**, 805 (1937).
6. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаборатория № 12, 1492 (1948).
7. A. Baeyer, Ber. **25**, 1840 (1892); Liebigs Ann. Chem. **278**, 95 (1894).
8. A. Werner, Ber. **42**, 4324 (1909); Я. М. Слободин, Ж. общ. химии **16** (78), 1698 (1946).
9. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, «Основные параметры спектров комбинационного рассеяния света углеводородов», Изд. АН СССР, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О СИНТЕЗЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА СМЕШАННОМ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

При испытании осажденных никелевых и кобальтовых катализаторов, промотированных разными трудновосстанавливающимися окислами металлов, появилась мысль применить смешанные кобальт-никелевые контакты, которые, как оказалось, дают хорошие результаты при синтезе жидких углеводородов из окиси углерода и водорода при атмосферном давлении. Некоторыми авторами [1] указывается на выдающиеся свойства подобных катализаторов. Эти осажденные Co — Ni-катализаторы, неактивные без промоторов, сильно активируются такими окислами, как ThO_2, Al_2O_3, Cr_3O_3, U_3O_8, слабее MnO. Оптимальное содержание Mn 15—20%. Лучшими катализаторами этого типа оказались те, которые содержат не один окисел, а несколько. Так, наблюдалось повышение активности при добавке помимо марганца еще U_3O_8 и ThO_2. Из лучших указываются Co : Ni : Mn : U_3O_8 : ThO_2 : кизельгур (50 : 50 : 15 : 5 : 3 : :125), характеризующийся выходом жидких углеводородов 166 мл/м³ при 190°, и контакт CO : Ni : Mn : U_3O_8 : кизельгур (50 : 50 : 20 : 20 : 125) — выходом до 179 *мл/м³* при 195°. Контакты, содержащие Mn, восстанавливаются при оптимальной температуре 350° водородом, а контакты, промотированные U_3O_8,— при 400°. Температура реакции для последних также несколько выше, чем для остальных контактов. Оптимальным отношением Co : Ni найдено 1 : 1. Повышение содержания кобальта способствует снижению оптимальной температуры восстановления до 300°, но одновременно с этим понижается активность контакта: выход падает до 139 *мл/м³* [2]. На примере Co : Ni : Mn : U_3O_8 : ThO_2 : кизельгур (50 : 50 : : 15 : 5 : 3 : 125) — катализатора было показано [3], что подобный свежевосстановленный водородом катализатор приобретает бо́льшую активность (на 10%), если его медленно окислить путем пропускания над ним воздуха при комнатной температуре. Активность несколько меньше (на 8%), если предварительно катализатор обработать углекислотой. Такой медленно окисленный катализатор устойчив на воздухе, в то время как восстановленный водородом контакт на воздухе быстро окисляется, выделяя такое количество тепла, что он нагревается до красного каления *.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе нами исследовался на синтез углеводородов из окиси углерода и водорода не испытывавшийся до сих пор осажденный контакт Co — Ni — Mn — ThO_2 — Al_2O_3 — кизельгур (кисатиби) (50 : 50 : 10 : 9 : 5 : 100), который готовился осаждением из растворов нитратов поташом. Он предварительно восстанавливался водородом при 400° в течение 5 час. Все опыты проводились при 198°. Аппаратура, очистка и метод анализа газов, а также порядок проведения опытов не отличались т описанных ранее [5].

* Позднее стало известно, что аналогичные катализаторы с примерно такими же ультатами испытывались также и в Германии [4].

В таблице приведены некоторые результаты опытов, проводившиеся по гидрированию CO в высшие углеводороды на указанном выше Co — Ni-катализаторе (контакт 10, 15,7 *г* (2,5 *г* Co и 2,5 *г* Ni), длина слоя катализатора 33 *см*).

Таблица

Номер		Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Контракция в %	Выход бензина в *мл/м*^{3}			Всего в *мл/л·час*	Выход воды в *мл/м*^{3}
опыта	контакта				тяжелого	легкого	всего		
81	10	5,5	99	61,5	0,0	0,0	0,0	0,0	50,8
82	10	5,5	114	81,6	74,2	40,5	114,7	11,9	148,5
83	10	14,6	96	86,4	128,5	44,6	173,1	15,0	220,1
84	10	6,2	100	85,7	144,1	47,8	191,9	17,4	225,5
101	15	5,8	86	64,6	0,0	0,0	0,0	0,0	118,8
102	15	15,5	89	81,5	57,9	62,9	120,8	8,9	232,5
103	15	23,0	85	74,9	106,0	63,2	169,2	13,5	216,3

Над свежевосстановленным контактом пропускали в течение 32 час. с объемной скоростью 96 — 114 час$^{-1}$ газовую смесь 1 CO : 1,67 H_2. В первые часы (опыт 81) жидких углеводородов не было получено. Реакционной воды было получено 50,8 *мл/м*^{3}. Контракция газа 61,5%. В следующие 5 час. уже были получены жидкие углеводороды с выходом 114,7 *мл/м*^{3}, или 11,9 *мл/л·час*; выход воды 148,5 *мл/м*^{3}; контракция 81,6% (опыт 82). При полной активности контакта максимальный выход составлял 191,9 *мл/м*^{3}, или 17,4 *мл/л·час* при выходе воды 225,5 *мл/м*^{3} и контракции 85,7% (опыт 84). В опыте 84 окись углерода прореагировала на 94,7%, водород — 100%. В двуокись углерода перешло 5,9% прореагировавшей окиси углерода. В метан перешло 18,6% превращенной окиси углерода и 22,2% превращенного водорода. Для проверки полученных результатов был испытан другой образец этого же катализатора (контакт 15, 15,5 *г* (2,5 *г* Co и 2,5 *г* Ni), длина слоя 33 *см*). Опыты проводились со смесью 1 CO : 2H_2. Результаты опытов приведены в таблице (опыты 101—103). Применялась объемная скорость газа 85—89 час$^{-1}$. Как и в опыте 81, в опыте 101 (первые часы работы) жидких углеводородов не было получено. В первые часы пропускания исходной газовой смеси происходит, по-видимому, формирование активной поверхности, причем выделяется вода (118,8 *мл/м*^{3}) при контракции 64%. В последующих опытах (102—103) выход углеводородов достигал 169,2 *мл/м*^{3}, или 13,5 *мл/л·час*, выход воды — 216,3 *мл/м*^{3}, контракция — до 81,5%. В опытах 101—103 окись углерода прореагировала соответственно на 97,0; 97,4 и 98,2%; водород — на 86,3; 93,3 и 92,7%. В двуокись углерода перешло соответственно 8,8; 4,0 и 4,0%; в метан — 54,4; 14,4 и 7,1% от превращенной окиси углерода. В метан перешло 54,2; 14,8 и 7,3% прореагировавшего водорода. Данные показывают, что первые часы, когда формируется каталитическая поверхность для синтеза жидких углеводородов из окиси углерода и водорода, происходит сильное метанообразование, которое, однако, затем ослабевает.

ВЫВОДЫ

1. Испытан осажденный Co — Ni — Mn — ThO_2 — Al_2O_3 — кизельгур (кисатиби) контакт (50 : 50 : 10 : 9 : 5 : 100) в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода.

2. По активности этот катализатор превосходит обычные осажденные Co — Ni-катализаторы синтеза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Tsuneoka, Y. Murata, Sci. pap. Inst. phys. Chem. Res. 34. 280 (1938); J. Soc. chem. Ind. Jap. (Suppl.), 41, 52B (1938).
2. S. Tsuneoka, Y. Murata, Sci. pap. Inst. phys. Chem. Res., 34, 295 (1938); J. Soc. Chem. Ind. Jap (Suppl.), 41, 56B (1938).
3. J. Katayama, Y. Murata, H. Koide, S. Tsuneoka, Sci. pap. Inst. phys. chem. Res., 34, 1181 (1938); J. Soc. chem. Ind. Jap. (Suppl.), 41, 393B (1938).
4. Г. Сторч, Н. Голамбек и Р. Андерсон, «Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода», Перевод под ред. А. Н Башкирова, ИЛ, М., 1954, стр. 155, 160—162.
5. Я. Т. Эйдус, Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1941, 27.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 24. О ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ НА КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВОМ И ДРУГИХ СМЕШАННЫХ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Как было показано ранее [1], осажденный Ni-контакт синтеза углеводородов из CO и H_2 сильно отличается от Co-контакта в отношении реакций гидроконденсации окиси углерода с этиленом. В то время как на Co-контакте этот процесс протекает весьма активно с большими объемными выходами жидкого конденсата [2], на Ni-контакте этого не наблюдается. В последнем случае основной реакцией является гидрирование C_2H_4 в C_2H_6 при использовании в этой реакции 50 — 65% C_2H_4 и 70—95% H_2, содержащихся в исходной смеси CO — H_2 — C_2H_4. Представляло интерес выяснить, возможна ли реакция гидроконденсации CO с C_2H_4 на осажденных смешанных Co — Ni-контактах, содержащих оба эти компонента в равных количествах, а также на катализаторах, содержащих кобальт и другой какой-нибудь гидрирующий металл, например железо или медь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе нами исследовалась возможность полимеризации и гидрополимеризации C_2H_4 в присутствии H_2 (без CO) и его гидроконденсация с CO при атмосферном давлении на смешанных Co — Ni-, Co — Fe- и Co — Cu-контактах. Мы применяли осажденный контакт Co — Ni —Mn — — ThO_2 — Al_2O_3—кисатиби (диатомит) (50 : 50 : 10 : 9 : 5 : 100), впервые примененный нами в синтезе углеводородов из CO и H_2 [3], а также контакты Co : Fe = 1 : 1 и Co : Cu = 1 : 1. Образцы контактов содержали по 2,5 *г* Co. Длина слоя их была ~35 *см*. Все опыты проводились при 198°. Аппаратура, очистка и метод анализа газов, а также порядок проведения опытов не отличались от описанных ранее [1, 2]. В исходных газах балластного газа (N_2) содержалось не более 10—15%. Выходы масла, воды и газоля (в миллилитрах жидкого конденсата на 1 $м^3$ (НТД) исходного газа) (рассчитывались на CO + H_2 + C_2H_4 без балласта. Объемная скорость газа менялась в пределах 65—115 $час^{-1}$ в разных опытах.

Опыты полимеризации и гидрополимеризации этилена на свежевосстановленной поверхности Co — Ni-контакта. В табл. 1 и 2 приведены результаты опытов полимеризации, а также гидрополимеризации C_2H_4 в присутствии H_2 (без CO), проведенных на свежевосстановленной поверхности над двумя образцами Co — Ni-катализатора (контактами 11 и 12). В опытах полимеризации ни масла, ни газоля не получено. В первые 5 час. контракция составляла 22,7%, далее она снижалась примерно до 10%. Гидрополимеризация также не протекала над этим контактом, хотя контракция газа составляла 42—50%. Как видно из табл. 1, в этих опытах

C_2H_4 прореагировал на 100%, а H_2 — на 80—95%; в C_2H_6 перешло 79—93% прореагировавшего C_2H_4 и 98—100% H_2.

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом на свежевосстановленной поверхности Co — Ni-контакта. В табл. 3 и 4 приведены результаты опытов гидроконденсации CO с C_2H_4 на двух образцах Co — Ni-

Таблица 1

Опыты полимеризации и гидрополимеризации этилена над Co—Ni-контактом *

Номер опыта	Номер контакта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Контракция газа в %
85	11	C_2H_4	5,0	77	22,7
86	11	C_2H_4	6,0	79	10,3
87	11	C_2H_4	11,0	69	9,6
88	11	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	4,5	83	43,3
89	11	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	7,0	74	42,2
90	12	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$	6,0	79	50,0
91	12	$C_2H_4 : H_2 = 1 : 0,86$	4,5	77	46,3

* Жидких углеводородов не образовывалось.

контакта (13 и 14). Выход масла в этих опытах колебался от 53 до 115,5 *мл/м*^{3}, или от 3,1 до 7,4 *мл/л·час* при контракции газа, равной 40—55%. Этилен реагировал на 73—92%, окись углерода на 20—59%, водород на 82—100%. В C_2H_6 переходило 28—55% прореагировавшего C_2H_4, в CO_2 обращалось 0,0—6,0% прореагировавшей CO.

Таблица 2

Гидрополимеризация этилена над Co—Ni-контактом

Номер		Прореагировало (в % от исходного компонента)		Образовалось C_2H_6 (в % от прореагировавшего)	
опыта	контакта	C_2H_4	H_2	C_2H_4	H_2
89	11	100	79,7	93,0	100
90	12	100	86,4	78,7	90,2
91	12	100	95,2	79,0	95,8
107	15	100	97,3	78,8	85,9
108	15	100	100	82,0	83,3

Таблица 3

Опыты гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Co—Ni-контактом

Номер		Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход масла в *мл/м*^{3}			Всего в *мл/л·час*	Выход воды в *мл/м*^{3}	Контракция газа в %
опыта	контакта				тяжелого	легкого	всего			
92	13	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,95 : 2,5$	6,2	67	0,0	53,1	53,1	3,1	0,0	52,0
93	13	То же	7,5	71	22,8	45,6	68,4	4,4	17,0	48,8
94	13	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,5 : 2,5$	11,7	70	16,3	38,7	55,0	3,3	23,6	39,7
95	14	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 2,4 : 2,7$	4,5	68	10,1	59,9	70,0	4,3	49,9	55,1
96	14	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 1,9 : 3,0$	13,5	72	25,7	89,8	115,5	7,4	44,4	49,0
97	14	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 2,0 : 2,9$	8,8	63	13,4	51,0	64,4	3,7	39,4	44,8
98	14	$CO : H_2 : C_2H_4 = 1 : 2,1 : 3,3$	13,0	63	15,1	71,7	86,8	4,9	22,5	48,0
99	14	$CO : H_2 = 1 : 2$	7,0	68	51,5	19,2	70,7	4,4	103,0	58,0
00	14	То же	12,0	75	100,3	39,2	139,5	9,5	156,7	72,0

Таблица 4

Соотношение реагирующих компонентов при гидроконденсации окиси углерода с этиленом над Co—Ni-контактом

Номер		Прореагировало в % от исходного компонента			Образовалось C_4H_6 в % от прореагировавшего		Объемное отношение CO : H_2, вошедших в конденсированную фазу
опыта	контакта	CO	H_2	C_2H_4	C_2H_4	H_2	
103	15	98,2	92,7	100	—	—	0,50
104	15	100	97,9	100	76,7	77,8	—
105	15	100	100	100	80,3	88,0	—
106	15	100	98,6	100	75,8	75,9	—
109	15	100	100	100	73,0	68,6	—
110	15	48,8	94,0	78,9	69,5	79,8	1,63
111	15	37,0	91,7	78,8	47,1	56,6	0,57
92	13	48,4	81,5	88,3	43,6	62,2	0,72
94	13	28,7	100	84,5	39,3	42,9	0,34
95	14	59,5	82,9	92,8	28,0	35,5	0,46
96	14	19,6	100	78,9	55,5	70,0	0,36
97	14	28,7	100	76,8	51,3	60,3	0,37
98	14	25,8	100	72,8	53,4	60,9	0,31

Таблица 5

Гидрополимеризация этилена в присутствии малых количеств CO над Co—Ni-контактом

Номер опыта	Состав исходного газа	Длительность работы в часах	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход масла в *мл/м*^{3}			Выход газоля в *мл/м*^{3}	Сумма масла и газоля		Выход воды в *мл/м*^{3}	Контракция газа в %
				тяжелого	легкого	всего		в *мл/м*^{3}	в *мл/л·час*		
103	CO : H_2 = 1 : 2	23,0	85	106,0	63,2	169,2	0,0	169,2	13,5	216,3	74,9
104	C_2H_4 : H_2 : CO = 1 : 1 : 0,08	6,0	103	23,8	40,7	64,5	81,4	145,9	13,8	0,0	55,8
105	C_2H_4 : H_2 : CO = 1 : 0,9 : 0,06	6,2	92	0,0	37,0	37,0	147,8	184,8	15,5	0,0	55,5
106	C_2H_4 : H_2 : CO = 1 : 1 : 0,05	4,0	93	0,0	34,1	34,1	250,8	284,9	21,1	0,0	57,9
107	C_2H_4 : H_2 = 1 : 0,94	6,0	88	0,0	0,0	0,0	281,6	281,6	22,5	0,0	55,3
108	C_2H_4 : H_2 = 1 : 1	5,5	88	0,0	0,0	0,0	70,3	70,3	5,6	0,0	51,6
109	C_2H_4 : H_2 : CO = 1 : 1,06 : 0,04	4,3	77	0,0	25,5	25,5	229,7	255,2	17,8	0,0	60,5
110	C_2H_4 : H_2 : CO = 2,1 : 1,54 : 1	5,0	79	0,0	54,0	54,0	43,2	97,2	7,0	0,0	48,7
111	C_2H_4 : H_2 : CO = 2,34 : 1,66 : 1	9,5	78	6,7	45,2	51,9	45,2	97,1	6,8	0,0	59,3

Опыты гидрополимеризации C_2H_4 в присутствии малых количеств CO над контактом Co — Ni, участвовавшим в синтезе углеводородов. В табл. 4 и 5 приведены результаты опытов (104—109) со смесями C_2H_4 : H_2 : CO = = 1 : 1 : 0,0÷0,08, проведенных на контакте 15, после синтеза углеводородов из CO и H_2 (опыт 103); в опытах 107—108 CO в исходной смеси отсутствовала. В опытах 104—106 выход масла составлял 64,5—34,1 *мл/м*^{3}, выход газоля в жидком состоянии 81,4—250,8 *мл/м*^{3}. Таким образом, общая сумма конденсата, включая газоль, составляла 145,4—284,9 *мл/м*^{3}, или 13,8—21,1 *мл/л·час* при контракции 55,8—57,9%. Реакционной воды не получено. Как видно из табл. 4, в опытах 104—106 CO прореагировала на 100%; H_2 на 98—100%; C_2H_4 на 100%. В C_2H_6 превратилось 76—88%, считая на прореагировавший H_2, и 76—80% на прореагировавший C_2H_4. В опытах 107 и 108 выход газоля соответственно составлял 281,6 и 70,3 *мл/м*^{3}, масла не получено. В этих опытах C_2H_4 прореагировал на 100%, H_2—на 97—100%, в C_2H_6 перешло 79—82% C_2H_4 и 83—86% H_2, вошедших в реакцию. В опыте 109 выход масла составлял 25,5 *мл/м*^{3}, газоля

229,7 *мл/м*³, всего 255,2 *мл/м*³, или 17,8 *мл/л·час*; CO, H_2 и C_2H_4 прореагировали на 100%; в C_2H_6 вошло 73,0% C_2H_4 и 69% H_2.

Далее над контактом 15 проводились опыты (110—111) по гидроконденсации CO с C_2H_4. Выход масла составлял 54,0—51,9 *мл/м*³, газоля — 43,2—45,2 *мл/м*³, всего 97,2—97,1 *мл/м*³, или 7,0—6,8 *мл/л·час*. В опытах 110—111 CO прореагировала на 37—49%, C_2H_4 — на 79%, H_2 на 92—94%, в C_2H_6 перешло 47—70% C_2H_4 и 56—80% H_2, вошедших в реакцию. Как видно из табл. 1 (опыты 85—87), на Co — Ni -контакте, весьма активном в отношении синтеза углеводородов, из CO и H_2 [3] (опыт 103, табл. 4 и 5) при 198° полимеризация C_2H_4 с образованием жидких или газообразных (бутилены) полимеров не происходит.

В первые 5 час. взаимодействия C_2H_4 с поверхностью контакта контракция газа равнялась 22,7%, что может быть объяснено накоплением C_2H_4 на поверхности в адсорбированном состоянии. Подобное явление нами отмечалось и для Fe- и Ni-контактов [1]. Аналогично ведут себя и Co-контакты [4]. Над Co — Ni контактом в случае свежевосстановленной поверхности не идет также полимеризация или гидрополимеризация смесей C_2H_4 — H_2 (без CO) с образованием жидких продуктов или газоля (C_4) (табл. 1, опыты 88—91). В этих условиях так же как над Ni-контактами [1], протекает гидрирование C_2H_4 и C_2H_6, на что тратится 89—95% исходного C_2H_4 и 90—100% исходного H_2 (табл. 2). Эти данные указывают на бóльшую гидрирующую способность Co — Ni- и Ni-контактов и на бóльшую полимеризующую способность Co-контактов по сравнению с Co — Ni-контактами в данных условиях. Это обстоятельство особенно наглядно иллюстрируется результатами опытов по гидрополимеризации смеси C_2H_4 — H_2, содержащей малые примеси CO, на поверхности, предварительно участвовавшей в синтезе углеводородов из CO и H_2 или в реакции гидроконденсации CO с C_2H_4 в присутствии H_2. Из табл. 5 (опыты 104—109) видно, что на Co — Ni-контакте, после его участия в синтезе углеводородов из CO и H_2 (опыт 103) эквимолекулярная смесь C_2H_4 — H_2, содержащая 2—4% CO, дает 34,1—64,5 *мл/м*³ масла, главным образом легкого и 80—250 *мл/м*³ газоля (C_4H_{10}). В опытах 107—108 со смесью C_2H_4 — H_2 без примеси CO масла не получено, причем выход газоля резко упал с 281,6 *мл/м*³ в опыте 107 до 70,3 *мл/м*³ в опыте 108. При дальнейшем применении смеси с примесью CO (опыт 109) снова появилось масло (25,5 *мл/м*³) и возрос выход газоля с 70,3 *мл/м*³ в опыте 108 до 229,7 *мл/м*³ в опыте 109. Одновременно с этим в опытах 104—109 идет на 73—82% гидрирование C_2H_4 в C_2H_6 (табл. 4).

На Co-контактах после их участия в гидроконденсации CO с C_2H_4, при дальнейшем пропускании смеси C_2H_4 — H_2 наблюдался резкий рост выхода масла с переходом его через максимум и дальнейшим резким падением [4]. Эти данные показывают, что полимеризующие свойства контактов возрастают в следующем порядке: Ni-, Co — Ni- и Co-контакты.

Из табл. 3 видно, что на Co — Ni-контактах в опытах с тройной смесью CO — H_2 — C_2H_4 получается масло, выход которого достигает 115,5 *мл/м*³ (считая на CO + H_2 + C_2H_4). Если произвести расчет на (CO + H_2), то выходы масла равны выходам, полученным на этих же контактах со смесью 1CO : 2H_2. Однако в опыте 96 выход масла из смеси CO — H_2 — C_2H_4 равен 236 *мл/м*³, считая на CO + H_2, что превосходит выход углеводородов из CO и H_2. Этот результат, а также сравнение данных опытов 84—103 с опытами 92—98, и, в частности, значения отношения CO : H_2, вошедших в конденсированную фазу, показывают, что при сравнительно больших концентрациях CO этилен, в некоторой степени, принимает участие в образовании жидкого конденсата. Таким образом, на Co — Ni-контакте имеет место процесс гидроконденсации CO с C_2H_4, но со значительно меньшими выходами жидкого конденсата, чем это имеет место в опытах с Co-контактом [4]. Наряду с этим идет процесс гидрирования C_2H_4 в C_2H_6, причем в значительно большей степени, чем на Co-контакте; в этой

реакции участвует 25—40% C_2H_4 и 30—60% H_2, считая на исходные количества. На Co-контакте в этан превращается 14—19% C_2H_4 и 19—30% H_2.

Из изложенного видно, что на Co — Ni-контакте выход продуктов уплотнения этилена значительно больше при малых концентрациях CO (2—4%) в исходном газе, чем при больших (20%). В опытах с газовыми смесями, содержащими малые количества CO, основная масса получаемых углеводородов образуется из этилена, подвергающегося гидрополимеризации инициированной небольшими примесями окиси углерода. Реакция каталитической гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств CO в присутствии водорода, которая особенно легко протекает на Co-катализаторе [5], впервые наблюдалась над Co — Ni-контактом.

Опыты гидрополимеризации C_2H_4 под влиянием CO над осажденными Co — Fe- и Co — Cu-контактами. Контакт Co : Fe испытывался в течение 14 час. Исходная смесь (C_2H_4 51,0%, H_2 43,5%, CO 5,4%) пропускалась с объемной скоростью 100 час$^{-1}$. Контракция газа составляла в среднем 41%, выход жидкого конденсата 32,2—19,5 *мл/м*^{3}, или 2,8—1,4 *мл/л·час*. До 60% прореагировавшего этилена гидрировалось в этан.

Контакт Co — Cu испытывался в течение 20 час. Исходная смесь $C_2H_4 : H_2 = 1 : 1$, содержавшая 5,7% CO, пропускалась с объемной скоростью 80—100 час$^{-1}$. За первые 15 час. контракция нарастала с 33 до 51%, а выход конденсата с 12,3 *мл/м*^{3}, или 1,1 *мл/л·час*, до 44,4 *мл/м*^{3}, или 2,9 *мл/час*. После вторичной обработки контакта водородом при 450° в течение 5 и 15 час. гидрополимеризации активность контакта резко снизилась — контракция уменьшилась до 15%, а образование конденсата прекратилось совсем. В первые 10 час. работы контакта этилен гидрировался в этан на 90%.

Таким образом, контакты Co — Cu и Co — Fe, не содержащие промоторов и носителя, не активны к реакции гидрополимеризации, но обладают высокой гидрирующей активностью, особенно первый.

Рассмотрение результатов, приведенных в настоящей работе и ранее [1], позволяет сделать вывод о том, что реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации этилена в присутствии малых количеств окиси углерода могут быть осуществлены с большим эффектом над контактами, имеющими в своей основе кобальт; образование же углеводородов из окиси углерода и водорода протекает, как известно, и на никелевых и железных контактах. Над смешанным кобальт-никелевым контактом, весьма активным в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода, также, хотя и в малой степени, идет образование углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена.

На первый взгляд может показаться, что полученные результаты противоречат положению о близости механизма рассматриваемых здесь двух реакций с механизмом процесса синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Между тем, более детальное рассмотрение этого вопроса показывает, что в механизме всех трех реакций имеется много общего. Можно утверждать, что реакции гидроконденсации олефинов с окисью углерода и гидрополимеризации в совокупности являются составляющими процесса образования углеводородов из окиси углерода и водорода. Различное протекание упомянутых процессов в зависимости от примененного катализатора зависит не столько от различия механизма реакций, сколько от соотношения исходных компонентов и свойств (адсорбционных, гидрирующих и конденсирующих) катализатора. Действительно, при синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода в газовой фазе присутствуют только CO и H_2, а на катализаторе — вначале находятся лишь адсорбированные молекулы этих двух газов в определенном соотношении. При резком изменении соотношения $CO : H_2$ в исходном газе реакция может идти в сторону образования метана (при избытке H_2) или вовсе тормозиться (при большом избытке CO).

При оптимальной для синтеза углеводородов из CO и H_2 исходной смеси существуют благоприятные условия для возникновения на поверхности катализатора метиленовых радикалов и их полимерных образований, обладающих, по-видимому, большой реакционноспособностью, причем адсорбционное вытеснение их молекулами CO или H_2 не может прекратить или ослабить течение реакции, поскольку именно эти молекулы и являются источником CH_2-радикалов. В случае реакций образования углеводородов из CO и H_2 и олефинов исходная газовая смесь уже является трехкомпонентной, и адсорбционная способность катализатора не только в отношении CO и H_2, но и олефинов приобретает первостепенное значение.

Что касается до свойств разных катализаторов, то над Ni-контактами, отличающимися, как показывают результаты наших исследований, большой гидрирующей и малой конденсирующей способностью, исходные олефины в этих условиях быстро гидрируются почти полностью в соответствующие им парафиновые углеводороды. Над Co — Ni- и в большей степени Co-контактами, характеризующимися меньшей гидрирующей и большей конденсирующей способностью, идет образование углеводородов из CO, H_2 и олефинов; в случае же малых количеств CO в исходной смеси, промежуточные образования, возникающие при восстановлении окиси углерода водородом, не только участвуют в построении образующихся углеводородов, но и инициируют реакцию гидрополимеризации исходных олефинов. Fe-катализаторы, как показали наши опыты, обладают меньшей гидрирующей способностью, чем Co- и особенно Ni-контакты.

ВЫВОДЫ

1. На осажденном катализаторе Co — Ni — Mn — ThO_2 — Al_2O_3 — кисатиби (50 : 50 : 10 : 9 : 5 : 100) при 198° этилен легко гидрируется водородом в этан, не претерпевая ни полимеризации, ни гидрополимеризации в присутствии водорода.

2. Процесс гидроконденсации окиси углерода с этиленом протекает на этом смешанном Co — Ni-контакте со значительно меньшими выходами углеводородов, чем на Co-контакте. Добавка малых количеств окиси углерода к этилен-водородной смеси вызывает в небольшой степени гидрополимеризацию этилена.

3. Контакты Co — Cu и Co — Fe обладают хорошей гидрирующей активностью, но не активны в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов и И. В. Гусева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
2. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР, 54, 35 (1936).
3. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1646.
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1950, 98.
5. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, Докл. АН СССР 60, 599 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Ранее [1] было показано, что над кобальтовым катализатором при 190° и атмосферном давлении малые количества CO в присутствии H_2 вызывают гидрополимеризацию олефинов, в то время как при полном отсутствии CO эта реакция не идет (в случае этилена) или протекает в малой степени [2]. Подобный же процесс происходит [3] кратковременно и в отсутствие CO в исходной олефин-водородной смеси, если примененный катализатор участвовал до этого в реакциях CO и H_2, например в реакции гидроконденсации CO с олефинами или в синтезе углеводородов из CO и H_2, т. е. при наличии на катализаторе адсорбированных молекул CO и H_2. Продуктом реакции является смесь предельных и непредельных алифатических углеводородов преимущественно нормального строения как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода в молекуле.

Для реакции каталитической гидроконденсации CO с олефинами, в которой участвуют бо́льшие концентрации CO, было предположено [4], что адсорбированные на контакте CH_2-радикалы, получающиеся гидрированием CO, вступают с олефинами во взаимодействие, приводящее к образованию ближайших гомологов. Этот процесс может быть выражен следующим образом:

$$\underline{\overset{CH_2-CH_2}{/\quad\backslash}\quad\overset{CH_2}{\|}} \longrightarrow \underline{\overset{CH_3-CH-CH_2}{\quad/\quad\backslash}} \qquad (1)$$

$$\underline{\overset{CH_3-CH-CH_2}{\quad/\quad\backslash}\quad\overset{CH_2}{\|}} \longrightarrow \underline{\overset{CH_3-CH_2-CH-CH_2}{\qquad/\quad\backslash}} \qquad (2)$$

и т. д. Подобная схема была ранее предложена [5] для дублетного механизма полимеризации метиленовых радикалов при синтезе углеводородов из CO и H_2.

Было показано, что в условиях реакции гидрополимеризации олефинов при малых концентрациях CO, образование всех продуктов реакции по уравнениям (1) и (2) и им подобным невозможно, так как для этого не хватает CH_2-радикалов, образуемых из CO и H_2. Согласно высказанному предположению [3], помимо реакций типа (1) и (2), могут происходить и другие процессы, а именно, CH_2-радикалы могут способствовать соединению двух и более молекул олефина, играя роль соединительных мостиков. Этот процесс представляется [3] таким образом, что адсорбированная на поверхности катализатора молекула олефина, взаимодействуя с атомом H, образующимся, например, диссоциацией молекулы H_2, превращается в поверхностный алкильный радикал (полугидрированную форму олефина).

$$\underset{\vert}{H}\quad \underline{CH_2{-}CH{-}CH_2} \longrightarrow \underline{CH_3{-}CH_2{-}CH_2} \tag{3}$$

Последний, вступая дальше в реакцию с другой адсорбированной молекулой олефина, дает молекулу димера или содимера и атом водорода:

$$\underline{CH_3{-}CH_2{-}CH_2}\quad \underline{CH_2{-}CH_3} \longrightarrow \underline{CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_3}\quad \underset{\vert}{H} \tag{4}$$

и т. д.

Таким образом, могут образоваться углеводороды и с четным и с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Эти схемы, однако, не охватывают всей сложности рассматриваемого процесса.

При гидрополимеризации олефинов адсорбированные на катализаторе радикалы выступают в роли центров, инициирующих реакцию, причем подобное инициирование может быть сопоставлено с действием свободных атомов и радикалов в объеме, которые вызывают гомогенные цепные реакции полимеризации олефинов. При этом выявляются черты сходства. Действительно, при гидрополимеризации олефинов под действием CO число вступивших в эту реакцию молекул олефина, приходящееся на одну молекулу инициатора (CO), значительно превышает единицу и иногда доходит до 45, причем этот выход на инициатор зависит от концентрации инициатора, а именно, увеличивается с уменьшением этой концентрации. Эти и другие экспериментально полученные результаты [6, 7] позволили сделать вывод, что рассматриваемая гетерогенно-каталитическая реакция носит характер радикально-цепного процесса.

В настоящей работе ставится целью более подробное изложение развитых на основании значительного опытного материала представлений о возможном химизме этой реакции и о тех частицах и элементарных актах, которые характеризуют зарождение, развитие и обрыв реакционных цепей на поверхности применяемого твердого катализатора.

Как было показано ранее [8], реакция гидрополимеризации олефинов не идет под действием CO в отсутствие H_2. Это показывает, что инициаторами реакции являются не сами молекулы CO, а поверхностные частицы, образующиеся при восстановлении CO водородом. Такие частицы, имеющие характер промежуточных образований, могут состоять из углерода и водорода или также содержать кислород.

Еще в 1941 г. было обращено внимание [9] на возможность образования в условиях синтеза углеводородов из CO и H_2 поверхностного оксиметиленового радикала CHOH, из которого дальнейшим восстановлением водородом образуется метиленовый радикал:

$$\overset{O}{\underset{C}{\Vert}}\quad \overset{H}{\underset{H}{\vert}} \longrightarrow \overset{OH}{\underset{C{-}H}{\vert}} \xrightarrow{H_2} CH_2 + H_2O \tag{5}$$

Позднее рядом исследователей [10, 11] CHOH-радикалам была приписана существенная роль в образовании углеводородных цепей при синтезе углеводородов из CO и H_2, заключающаяся в том, что углеводородная цепь растет в результате конденсации дегидратационного типа и гидрирования, которые представлены следующим образом:

$$\underline{\overset{H\diagdown\ \diagup\boxed{OH\quad H}\diagdown\ \diagup OH}{C\qquad\qquad\quad C}} \xrightarrow[-H_2O]{} \underline{\overset{H\diagdown\quad\ \diagup OH}{C{-}C}} \xrightarrow{2H} \underline{\overset{CH_3\diagdown\ \diagup OH}{C}} \tag{6}$$

Подтверждение этой схемы авторы [11] видят в способности спиртов [которые были мечены атомом C^{14}] включаться в процесс синтеза на Fe-ка-

тализаторе и постоянстве молярной радиоактивности жидких продуктов реакции независимо от их молекулярного веса. Однако, как было показано в дальнейшем [12, 13], на Co — ThO_2-катализаторе этилен (также меченный C^{14}) в значительно большей степени, чем этиловый спирт, участвует в образовании углеводородов, причем постоянство молярной радиоактивности сохраняется. Эти результаты свидетельствуют о правильности представлений о радикально-полимеризационном механизме образования углеводородной цепи при синтезе из CO и H_2. Добавленный к смеси CO и H_2 этилен, сам, не являясь инициатором реакции, участвует в образовании углеводородной цепи при взаимодействии с поверхностными радикалами, инициирующими реакцию.

В условиях каталитической гидрополимеризации, характеризующейся большим избытком H_2 над CO, все поверхностные соединения, содержащие кислород, по-видимому, играют весьма малую роль, участвуя только в образовании незначительных количеств кислородных соединений, находящихся в продуктах реакции. Однако они играют большую роль в процессах, в которых выход кислородных соединений значителен [14].

Из углеводородных радикалов, которые могут образоваться при каталитическом восстановлении CO водородом, можно отметить CH_3, CH_2 и CH; из них с наибольшей вероятностью образуются радикалы CH_2. Неоднократно при гидрополимеризации олефинов под действием CO отмечалось образование их метильных производных. Это особенно убедительно удалось доказать в случае циклоолефинов: циклогексена [15] и циклопентена [16]. Эти продукты метилирования получаются при взаимодействии олефина с CH_2-радикалами.

Свободные метиленовые радикалы, получающиеся в объеме, например, при термическом или фотохимическом распаде диазометана достаточно реакционноспособны, хотя по некоторым данным [17] они имеют скорее природу молекул, чем свободных радикалов, так как содержат двухвалентный углерод и не обладают непарными электронами. Метиленовые же радикалы, образовавшиеся на поверхности катализатора по реакции (5), по-видимому, представляют собой активную форму с четырехвалентным углеродным атомом, причем большая активность обусловлена либо большим напряжением, вызванным двойной связью с катализатором, либо свободной валентностью:

$$\underset{\Vert}{CH_2} \rightleftarrows \underset{|}{CH_2-} \qquad (7)$$

Поэтому можно полагать, что CH_2-радикалы на поверхности по своей реакционноспособности не только не уступают, а даже превосходят CH_2-радикалы в объеме, а также активнее поверхностных атомов H или любого другого свободного атома или радикала, обладающего одной свободной валентностью и потратившего ее в той или другой степени на связь с катализатором. Это обстоятельство может служить причиной довольно легкого протекания реакции между CH_2-радикалами и молекулярным водородом с образованием на поверхности метильного радикала и весьма активного одиночного (непарного) атома H

$$\underset{\Vert}{CH_2} \quad \underset{\vdots\ \ \vdots}{H\cdots H} \rightleftarrows \underset{|}{CH_3} \quad \underset{|}{H} \qquad (8)$$

В результате реакции (8) вместо одной активной частицы образуются две. По-видимому, образование атомного водорода по реакции (8) протекает с большей легкостью, чем диссоциацией H_2.

Взаимодействие CH_2-радикалов с атомом H также приводит к образованию метильного радикала:

$$\underset{\Vert}{CH_2}\quad \underset{|}{H} \longrightarrow \underset{|}{CH_3} \tag{9}$$

а затем в известных условиях и метана:

$$\underset{|}{CH_3}\quad \underset{|}{H} \longrightarrow CH_4 \tag{10}$$

При взаимном соединении двух поверхностных CH_2-радикалов образуется адсорбированная молекула этилена:

$$\underset{\Vert}{CH_2}\quad \underset{\Vert}{CH_2} \longrightarrow \underset{/}{CH_2}-\underset{\backslash}{CH_2} \tag{11}$$

Таким образом реакция (11) позволяет переходить от CH_2-радикалов к олефинам.

Необходимо отметить, что поверхностные радикалы могут образоваться не только при восстановлении водородом окиси углерода, но и из адсорбированных молекул олефинов. Так, при взаимодействии олефинов с молекулярным водородом наряду с парафиновыми углеводородами в некоторых условиях могут образоваться поверхностные алкильные радикалы и атомный водород:

$$\underset{/}{CH_2}-\underset{\backslash}{CH_2}\quad \underset{\vdots}{H}-\underset{\vdots}{H} \rightleftharpoons \left[\underset{/}{CH_2}-CH_2\cdots H\cdots \underset{\vdots}{H}\right] \rightleftharpoons \underset{|}{CH_2}-CH_3\quad \underset{|}{H} \tag{12}$$

Между реакциями (8) и (12) существует большое сходство, поскольку в обоих случаях на поверхности возникает атом H и алкильный радикал (CH_3 и C_2H_5), хотя реакция (8) должна протекать с большей скоростью, чем реакция (12), так как CH_2-радикал значительно активнее адсорбированной молекулы этилена.

При взаимодействии последней с атомом H также образуется алкильный радикал:

$$\underset{/}{CH_2}-\underset{\backslash}{CH_2}\quad \underset{|}{H} \rightleftharpoons \underset{|}{CH_2}-CH_3 \tag{13}$$

Реакция (13) впервые была рассмотрена Поляни [18] в связи с механизмом дейтерообмена олефинов на гидрирующем катализаторе. Она идет с большей скоростью, чем реакция (12), и, как это видно из результатов исследования гидрирования и дейтерообмена олефинов, имеет обратимый характер, так как легко идет распад поверхностного алкильного радикала на олефин и атом H.

Ряд поверхностных алкильных радикалов с общей формулой $K-C_nH_{2n+1}$, где K — катализатор, начинается с $K-CH_3$, т. е. полугидрированной формы CH_2-радикала (см. реакцию (9)). Поэтому сам CH_2-радикал можно рассматривать как первый член ряда адсорбированных олефинов ($K-C_nH_{2n}-K$, при $n=1$).

Особенность CH_2-радикала, как первого члена этого ряда, заключается в способности, в отличие от следующих членов ряда, вступать в реакцию с последними, давая их следующий гомолог (см. реакцию (1)), в то время как остальные члены ряда в условиях реакции гидрополимеризации между собой не реагируют. Действительно, в опытах с гексеном-1 [19], бутеном-1 и бутеном-2 [20] и наших опытах с этиленом и пропиленом в этих условиях, но в отсутствие H_2 и CO, полимеризации олефинов не наблюдается.

О протекании же реакции (1) свидетельствует весь опыт, накопленный при исследовании каталитической гидроконденсации СО с олефинами [21]. Реакция (1) может протекать и с промежуточным образованием поверхностного бирадикала:

$$\mathrm{CH_2{-}CH_2 \quad CH_2} \longrightarrow \mathrm{CH_2{-}CH_2{-}CH_2} \longrightarrow \mathrm{CH_3{-}CH{-}CH_2} \qquad (14)$$

Поверхностные алкильные радикалы являются, несомненно, значительно более реакционноспособными, чем адсорбированные молекулы олефинов, и имеются основания предполагать, что они могут инициировать полимеризацию или сополимеризацию. Этим можно объяснить тот факт, что в некоторых случаях каталитическая гидрогенизация олефинов сопровождается их полимеризацией или гидрополимеризацией. По-видимому, когда идет только процесс гидрирования, условия (концентрация реагентов, их адсорбционные коэффициенты, активность и избирательность катализатора, температура и давление и т. д.) более благоприятны для взаимодействия алкильных радикалов с водородом, чем с олефином. В других случаях гидрирование возможно, минуя стадии алкильного радикала, т. е. при прямом присоединении к олефину молекулы H_2.

В условиях реакции гидрополимеризации из смесей H_2 и олефина, не содержащих СО, наряду с парафиновыми углеводородами, получаемыми гидрированием исходного олефина, образуется в малых количествах и гидрополимеризат. Его выход растет с ростом молекулярного веса олефина и составляет (в весовых процентах на исходный олефин): 0,0 для этилена [1], 1,9 для пропилена [2], 2,1 для бутена-1 [2] и 7,6 для гексена-1 [19]. Выход гидрополимеризата, получаемого из тройной смеси олефин — H_2 — СО, во много раз больше, чем из двойной смеси олефин — H_2 и тем больше, чем меньше молекулярный вес исходного олефина. Это отношение выходов составляет в случае этилена бесконечность [1], пропилена 15—18 [2], бутена-1 10—12 [2] и гексена-1 2—3 [19].

По-видимому, при взаимодействии олефина с водородом в этих условиях протекают в некоторой степени процессы типа реакции (12) и (13) с образованием алкильных радикалов, вызывающих гидрополимеризацию. При добавке к олефин — H_2 — смеси СО эти процессы усиливаются благодаря реакциям (5), (8), (9) и (13), приводящим к образованию на поверхности катализатора свободных атомов водорода и радикалов, а в случае этилена гидрополимеризация только начинается.

Взаимодействие адсорбированного алкильного радикала с молекулой лефина должно привести к возникновению высшего алкильного радикала:

$$\mathrm{CH_2{-}CH_2 \quad CH_2{-}CH_3} \longrightarrow \mathrm{CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \qquad (15)$$

Можно предполагать, что поверхностные алкильные радикалы могут претерпеть следующие превращения:

1. Воссоединяться попарно (рекомбинировать) в парафиновый углеводород:

$$\mathrm{CH_3{-}CH_2 \quad CH_2{-}CH_3} \longrightarrow \mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \qquad (16)$$

2. Соединиться с атомом Н также с образованием парафинового углеводорода по типу реакции (10).

3. Распадаться в адсорбированную молекулу олефина и атом Н по типу обратной реакции (13), при этом могут образоваться все изомеры этого олефина, отличающиеся положением двойной связи [22]:

$$CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \;\; H \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows H \;\; CH_3{-}CH{-}CH{-}CH_3 \qquad (17)$$

В этом процессе смещения двойной связи, как видно из реакции (17), образуются также все изомеры алкильного радикала, отличающиеся между собой тем, что у них с катализатором связаны разные атомы углерода. Отметим, что возможность смещения двойной связи в условиях гидрополимеризации была экспериментально показана на примере н. бутенов [20], н. пентенов [23] и 3-метилбутена-1 [24].

4. Соединяться с адсорбированными молекулами олефинов по типу реакции (15).

5. Взаимодействовать с молекулой водорода с образованием атома H и парафинового углеводорода:

$$CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \;\; H{\cdots}H \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + H \qquad (18)$$

6. Распадаться с образованием меньшего алкильного радикала и адсорбированной молекулы олефина, что особенно должно быть характерно для менее устойчивых больших алкильных радикалов на поверхности:

$$CH_2{-}(CH_2)_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{-}(CH_2)_2{-}CH_2 \;\; H \rightleftarrows CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \;\; CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}CH{-}CH_2 \;\; CH_3$$

$$CH_2{-}(CH_2)_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_3 \;\; H \rightleftarrows CH_2{-}CH_2 \;\; CH_2{-}CH_2 \qquad (19)$$

Как видно из уравнения реакции (19), она может протекать и с промежуточным образованием поверхностных бирадикалов. Реакция (19), напоминающая распад больших свободных алкильных радикалов в объеме [25], по существу является обратной реакцией (15).

На возможность обратимости реакций (15) и (19) указывает особенность состава продуктов реакции гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств CO, заключающаяся в том, что наряду с углеводородами с числом C-атомов большим, чем в исходном олефине, получаются в небольшом количестве и углеводороды с меньшим числом C-атомов в молекуле. Этих нижекипящих углеводородов образуется тем больше, чем больше молекулярный вес исходного олефина. Так, в случае н. бутенов получается до 2—4% (считая на исходный олефин) углеводородов C_1, C_2 и C_3 [2, 20], в случае гексена-1 до 8% углеводородов C_5 и ~1% углеводородов C_4, C_3, C_2 и C_1 [19]. Диспропорционирование по молекулярному весу распространяется и на часть продуктов, кипящих выше исходного олефина. Действительно, эта часть не является смесью полимеров и гидрополимеров в точном смысле слова, так как число C-атомов в молекулах не является кратным числу C-атомов в исходном олефине. Так, из гексена-1 получаются не только углеводороды C_{12}, C_{18} и т. д., но и C_7, C_8, C_9, C_{10} и т. д. Это указывает на то, что часть алкильных радикалов, образовавшихся распадом бóльших радикалов, может участвовать вновь в реакциях полимеризации и сополимеризации типа реакции (15).

Как известно, в отношении каталитической полимеризации метиленовых радикалов при синтезе углеводородов из CO и H_2 было выдвинуто

представление о существовании равновесия полимеризации — деполимеризации, исходящее из возможности образования на поверхности катализатора «гигантской молекулы», состоящей из CH_2-звеньев, связанных между собой и с поверхностью [26]. Несостоятельность этой теории была показана ранее [27].

В свете процессов типа реакций (15) и (19) решение вопроса о полимеризации — деполимеризации метиленовых радикалов и продуктов их уплотнения, а также гидрокрекинга приобретает совершенно новое выражение, которое пригодно для объяснения и реакции гидрополимеризации олефинов и синтеза углеводородов из CO и H_2.

Легко видеть, что вся совокупность и последовательность указанных выше реакций (5) и (8) — (19), в которых образуются, реагируют, снова образуются и исчезают поверхностные радикалы и атомы, представляет собой механизм сложного цепного гетерогенно-каталитического процесса. Во всех этих реакциях вместо метиленовых и алкильных радикалов или наряду с ними может участвовать и поверхностный оксиметиленовый радикал (реакция (5)), что приводит к возникновению кислородсодержащих радикалов, играющих большую роль в синтезе кислородных соединений из CO и H_2 или CO, H_2 и олефинов:

$$\underset{/\quad\;\backslash}{CH_2{-}CH_2}\qquad \underset{\|}{CHOH} \;\longrightarrow\; CH_3{-}\underset{|}{CH}{-}CHOH \qquad (20)$$

ВЫВОДЫ

1. Предложен радикально-цепной механизм гетерогенно-каталитической реакции гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств окиси углерода в присутствии водорода.

2. В основе предложенного механизма лежат реакции образования поверхностных атомов водорода и радикалов, в том числе метиленовых и алкильных, их рекомбинации и распада, а также взаимодействия с адсорбированными молекулами олефинов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, Докл. АН СССР **60**, 599 (1948).
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 145.
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1950**, 98.
4. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР **54**, 35 (1946).
5. E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc. **37**, 361 (1941).
6. Н. И. Ершов, Диссертация, М., 1955.
7. Н. И. Ершов и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **115**, 1126 (1957); **119**, 1062 (1958).
8. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1949**, 326.
9. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1943**, 65.
10. Г. Сторч, Н. Голамбик и Р. Андерсон, «Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода», ИЛ, М., 1954, стр. 499.
11. J. T. Kummer, P. H. Emmett и др., J. Amer. chem. Soc. **73**, 564 (1951); **75**, 5177 (1953).
12. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **108**, 253 (1956).
13. О. А. Головина, Е. С. Докунина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **112**, 864 (1957).
14. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 1024.
15. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 704; Докл. АН СССР **87**, 433 (1952).
16. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Докл. АН СССР, **116**, 101, 1957.

17. R. G. W. Norrish, F. W. Kirkbride, J. Chem. Soc. 1933, 119; T. G. Pearson, R. H. Purcell, G. S. Saigh, J. Chem. Soc. 1938, 409; F. O. Rice, A. L. Glasebrook, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2381 (1934) C. E. H. Bawn, W. J. Dunning, Trans. Faraday Soc. 34, 608 (1938), Ph. S. Skell, R. Woodworth, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4496 (1956).
18. M. Polanyi и др., Trans. Faraday Soc. 30, 663, 1164 (1934); Z. Elektrochem. 35, 561 (1929).
19. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов и Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 882.
20. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 467, 476, 723, 869.
21. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР 54, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов». Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
22. G. H. Twigg, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. 171A, 55 (1939); Trans. Faraday Soc. 35, 934 (1939).
23. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1408; 1958, 243.
24. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1312.
25. Ф. О. Райс и К. К. Райс, «Свободные алкильные радикалы», ОНТИ — Химтеоретиздат, 1937, стр. 71.
26. S. R. Craxford, E. K. Rideal, J. Chem. Soc. 1939, 1604. Trans. Faraday Soc. 35, 947 (1939); J. Soc. Chem. Ind. 66, 440 (1947); Fuel 26, 119 (1947).
27. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 130.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

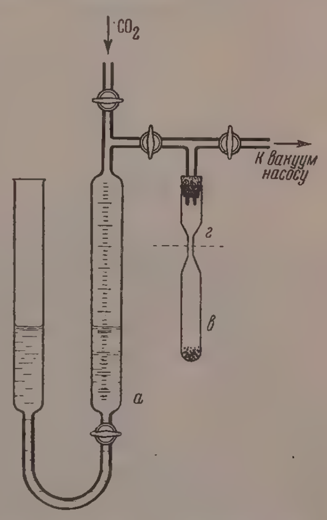
Т. Д. КОЗАРЕНКО, К. Т. ПОРОШИН и М. Г. КУЗЬМИНА

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИЛГЛИЦИНА

В предыдущих наших работах [1—3] изучалась реакция поликонденсации этилового эфира глицина. Было установлено, что данную реакцию катализируют многие вещества кислого характера, из которых наиболее интересной оказалась двуокись углерода.

Первым продуктом поликонденсации этилового эфира глицина является эфир диглицина, который может превращаться далее в двух направлениях: а) взаимодействие с мономером или подобным себе димером, в результате чего образуются линейные пептиды; б) его внутримолекулярная циклизация в дикетопиперазин. Эти особенности изменений эфира дипептида, естественно, усложняют задачу выяснения механизма поликонденсации эфиров α-аминокислот. Поэтому встала необходимость изучить отдельно реакцию поликонденсации эфиров дипептидов, в частности этилового эфира глицилглицина, в различных условиях и, в особенности, проверить на них влияние двуокиси углерода.

В данной работе исследовалась реакция поликонденсации этилового эфира глицилглицина, проводимая при 40° в присутствии двуокиси углерода и без нее. О ходе реакции судили по изменению процентного содержания этоксильных групп в реакционной массе после удаления из нее спирта, образовавшегося при поликонденсации. Было установлено, что поликонденсация этилового эфира диглицина протекает очень медленно. При 40° без растворителя она заканчивается лишь через 300 час., а в растворе (10% в диоксане)—через 6 дней. Двуокись углерода, являющаяся столь активным катализатором при поликонденсации этилового эфира глицина, в данном случае реакцию не ускоряет.



Фиг. 1. Прибор для наполнения ампул дозированным количеством двуокиси углерода:

а — газовая бюретка; *в* — ампула с веществом; *г* — место запайки ампулы

Как было показано ранее [4], катализирующее действие небольших добавок двуокиси углерода на поликонденсацию этилового эфира глицина связано с образованием промежуточного соединения, так называемого симметричного карбамата $ROOCCH_2NH_3^{+-}OOCNHCH_2COOR$, в котором карбоэтоксильная группа активизирована карбаматной группировкой, поэтому такой карбамат легко взаимодействует с аминной группой другой молекулы эфира. При добавлении CO_2 к этиловому эфиру диглицина образование симметричного карбамата эфира дипептида не приводит к подобной активации карбаэтоксила вследствие большей его удаленности от активирующей группировки. В результате, в присутствии двуокиси углерода скорость превращения этилового эфира диглицина гораздо меньше скорости поликонденсации этилового эфира глицина. Из этого можно заключить, что при реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот образование высших пептидов не может идти за счет конденсации двух или нескольких молекул эфира дипептида, а идет в основном ступенчато, путем постепенного наращивания по одному остатку аминокислоты к молекуле эфира пептида.

При проведении поликонденсации этилового эфира глицилглицина без растворителя наблюдается большой индукционный период (150 час.), который исчезает, если реакция происходит в растворе. Этот индукционный период связан, по всей вероятности, с гетерогенностью среды в первом случае. При помощи бумажной хроматографии далее нами было найдено, что при поликонденсации этилового эфира глицил-

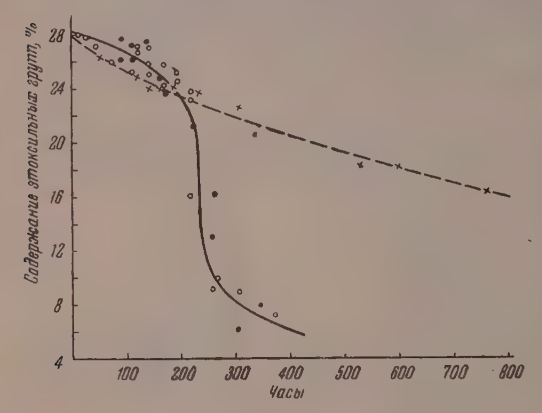
глицина, как в растворе, так и в твердом состоянии, образуются только дикетопиперазин и этиловый эфир тетраглицина. Отсутствие высших пептидов (пентапептида, гексапептида и т. д.) позволило определить количественный состав продуктов реакции поликонденсации, исходя из данных определения этоксильных групп по методу Фибека и Брехера [5] и эфира тетрапептида по методу дифференцированного титрования [6]. В конце реакции состав продуктов оказался одинаковым, как при проведении реакции в растворе, так и в твердом состоянии: этилового эфира тетраглицина 20%, дикетопиперазина 65%, непрореагировавшего этилового эфира диглицина 15%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

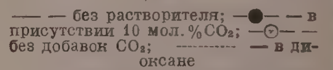
В работе использовался этиловый эфир глицилглицина, полученный по методу Фишера [7] (т. пл. 86°. Литературные данные [8]; т. пл. 86°).

Поликонденсация этилового эфира глицилглицина при 40° без растворителя. Опыты в присутствии двуокиси углерода и в ее отсутствие проводились параллельно с одной и той же порцией свежеприготовленного этилового эфира глицилглицина. Тонко измельченный этиловый эфир глицилглицина помещался в ампулы по 50 *мг* в каждую. Половина ампул эвакуировалась до остаточного давления 1—2 *мм* и запаивалась. В другую половину ампул после эвакуирования добавлялось 10 мол.% двуокиси углерода. Заполнение ампул дозированным количеством двуокиси углерода проводилось при помощи прибора, изображенного на фиг. 1. Запаянные ампулы помещались в термостат с температурой 40±0,1°. Через определенные промежутки времени ампулы, как с добавками углекислоты, так и без них, извлекались из термостата, быстро охлаждались до комнатной температуры и вскрывались. Из реакционной смеси удалялся отгонкой в вакууме в течение 40 мин. этиловый спирт*.

Поликонденсация этилового эфира диглицина в 10%-ном растворе диоксана. В ампулы помещались определенные навески этилового эфира диглицина и отмеренные количества абсолютного диоксана. Ампулы охлаждались, запаивались и помещались в термостат с температурой 40±0,1°. При этом этиловый эфир глицилглицина полностью растворялся. По мере прохождения реакции из раствора выпадал осадок. Через определенное время ампулы вскрывались и из реакционной массы отгонкой в вакууме удалялись диоксан и спирт. Для полного удаления диоксана** к смеси прибавлялось несколько миллилитров циклогексана*** и снова производилась отгонка в вакууме. Эта операция повторялась несколько раз. Остаток измельчался и высушивался в вакууме при остаточном давлении 1—2 *мм* и температуре 20°. Контрольные опыты показали, что такой сушки достаточно для полного удаления из реакционной смеси диоксана.



Фиг. 2. Содержание этоксильных групп в сухом остатке продукта поликонденсации этилового эфира глицилглицина:



А н а л и з п р о д у к т о в. Содержимое ампул (обработанное выше описанным способом, «сухой остаток») подвергалось анализу. По методу Фибека, Брехера определялось содержание этоксильных групп. Полученные данные приведены на фиг. 2. Так как поликонденсация этилового эфира диглицина проходит очень медленно, то время, затраченное на обработку реакционной смеси и анализа (~3 час.), не влияет на результаты. Качественный состав сухого остатка через каждые 100 час. после начала реакции изучался при помощи распределительной хроматографии на бумаге. Хроматограммы ставились на бумаге Ленинградской фабрики № 2. Среда бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Хроматограммы проявлялись по методу Райндола и Хоппе [9].

---

* Предварительными опытами по отгонке спирта из вещества с известным содержанием этоксильных групп было найдено, что этого времени достаточно для полного удаления этилового спирта.

** Диоксан, так же как и спирт, мешает определению этоксильных групп по методу Фибека, Брехера.

*** Циклогексан дает с диоксаном азиотропную смесь.

Во всех случаях на хроматограммах проявились три пятна, соответствующие этиловому эфиру диглицина ($R_f = 0,41$), дикетопиперазину ($R_f = 0,30$) и этиловому эфиру тетраглицина ($R_f = 0,26$). Содержание этилового эфира тетраглицина определялось по методу дифференцированного титрования. Количество дикетопиперазина вычислялось по формуле:

$$m = 100\left(1 - \frac{a + 0,117\,n}{28,1}\right),$$

где a — содержание этоксильных групп; n — содержание этилового эфира тетраглицина; m — содержание дикетопиперазина в процентах. Содержание непрореагировавшего эфира диглицина вычислялось по разности.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция поликонденсации этилового эфира глицилглицина при 40°.
2. На реакцию поликонденсации двуокись углерода не оказывает каталитического действия.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 974.
2. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим н. **1957**, 174.
3. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 563.
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим н. **1957**, 642.
5. F. Vieböck, C. Brecher, Ber. **63**, 3207 (1930).
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 626.
7. E. Fischer, Ber. **34**, 2872 (1901).
8. H. N. Rydon PWG Smith, J. Chem. Soc. **1955**, 2542.
9. F. Reindel, W. Hoppe, Ber. **87**, 1103 (1954).

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКВАТОРИАЛЬНЫХ И ОСЕВЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ

Спектры комбинационного рассеяния света исследуемых соединений снимались в жидкой фазе на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на спектрографе Хильгера Е-612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы (обозначения при интенсивностях см. в [1]).

Ацетоксициклогексан (I), $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 160(1), 218(1*), 231(1*), 302(6), 356(1), 443(3), 460(1), 482(2), 553(5), 592(0), 610(0), 627(4), 656(4), 690(0), 747(1), 807(10), 824(0), 846 (4дв), 881(4), 908(5), 931(1), 955(0*), 970(5*), 1024(8**), 1039(2**), 1055(4), 1079(4), 1127(1), 1157(5), 1196(4), 1216(1), 1233(1), 1243(4*), 1254(2*), 1265(7*), 1275(5*), 1308 (2 дв), 1335(1*), 1350(5*), 1364(1*), 1379(5*), 1435(3**), 1448(10**), 1464(2**), 1736(5), 2631(0), 2656(1), 2673(0), 2713(0), 2858(10*), 2885(3*), 2915(3*), 2932(10*), 2943(10*), 2957(5*), 3013(1).

Ацетилциклогексан (II), $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 171(1*), 187(1*), 241(0), 275(0), 319(5), 358(0), 375(1), 431(0), 441(3), 453(0), 513(2), 607(6р), 631(0), 650(1), 713(0), 773(7ш, дв), 806(1), 833(5), 888(1 дв), 925(0), 956(3*), 966(3*), 983(2*), 1029(7), 1055(3), 1080(4), 1112(0), 1133(5), 1157(1*), 1173(0*), 1189(1*), 1203(0), 1238(3), 1267(6), 1290(4*), 1300(4*), 1317(0), 1328(1), 1349(3 дв), 1424(1), 1444(9), 1706(5 ш), 2643(3 ш), 2658(1), 2675(1), 2846(10*), 2858 (10*), 2912(5*), 2929(10*), 2946(5*), 3002(3).

1-Ацетокси-1-ацетилциклогексан (III), $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 157(1), 177(0), 234(0), 284(1), 302(1), 341(2 дв), 370(3*), 381(1*), 391(1**), 411(1**), 445(1*), 471(2*), 505(0), 519(3), 543(1), 553(0 р), 564(2), 587(4 ш), 598(1), 614(3 дв), 645(6), 668(0), 684(0), 699(0), 714(0), 731(5), 799(0*), 807(0*), 825(6), 844(5 ш, дв), 876(0), 886(5*), 896(5*), 907(0), 916(5*), 923(5*), 946(0), 960(1), 972(5*), 981(5*), 993(1), 1010(1), 1034(6 дв), 1047(1), 1077(6 дв), 1118(0), 1131(1*), 1140(6*), 1153(4*), 1166(0), 1180(0), 1200(0), 1273(5*), 1287(5*),

1309(0), 1325(0), 1338(0), 1375(0), 1407(0), 1423(0*), 1433(2*), 1442(8*), 1450(8*), 1711 (5**), 1719(5**), 1729(2**), 1740(2**), 2767(1), 2798(1), 2808(0), 2823(2), 2851(5*), 2867(5*), 2910(0*), 2923(1*), 2929(9*), 2941(9*), 2953(1*), 3019(0).

Цис-2-метил-1-ацетокси-1-ацетилциклогексан (IV), $\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$: 183(0), 196(1), 210(0), 245(1* р), 257(1* р), 268(1* р), 280(3*), 296(1), 315(1), 330(1*), 337(5*), 345(5*), 380(0), 411(2 дв), 432(0), 451(0), 467(0), 490(1), 506(3), 527(0), 556(4), 600(5*), 610(1*), 618(1*), 634(1), 656(7), 675(0), 693(0), 714(0), 729(4), 743(0), 761(0), 782(0), 795(4*), 805(4*), 816(0), 835(0), 857(5 дв), 869(1), 879(3*), 892(4*), 916(5**), 928(4**), 939(1), 950(3*), 958(2*), 970(3*), 987(0), 1004(6*), 1014(6*), 1023(2*), 1036(2*), 1065(5 ш, дв), 1095(5 ш, дв), 1127(1*), 1138(6*), 1151(6*), 1178(0), 1203(0), 1228(0), 1253(0), 1268(1*), 1276(6*), 1283(6*), 1312(5**), 1327(2**), 1345(0), 1365(0), 1385(0), 1412(0), 1439(10*), 1449(10*), 1457(2*), 1467(2*), 1713(6*), 1721(6*), 1734(2*), 1750(1*), 2859(3**), 2869 (3**), 2891(1*), 2904(2*), 2914(3*), 2924(9*), 2937(9*), 2947(2*), 3014(0).

Транс-2-метил-1-ацетокси-1-ацетилциклогексан (V), $\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$: 176(0), 247(3*), 257(2*), 271(1*), 299(3**), 311(3**), 334(1*), 350(2*), 361(2*), 377(3), 405(1), 437(5), 467(3*), 478(2*), 505(1**), 516(2**), 542(1*), 554(2*), 563(1*), 584(2**), 595(1**), 620(2*), 629(7*), 660(0), 690(0), 714(0), 731(4 дв), 792(5 дв), 824(5 дв), 863(4), 885(4), 899(2*), 909(5*), 919(2*), 939(0), 949(4 дв), 974(4 дв), 999(4*), 1015(6*), 1029(4*), 1071 (7**), 1083(2**), 1094(2**), 1147(7* дв), 1166(5* дв), 1211(2**), 1229(4**), 1276(8 ш, дв), 1296(0), 1305(0), 1316(0), 1330(3*), 1343(5*), 1356(5*), 1416(0), 1430(2*), 1447(10* дв), 1457(2*), 1467(2*), 1708(7**), 1721(7**), 1736(4**), 1749(4**), 2862(4* дв), 2899 (1* дв), 2922(4*), 2936(10*), 2948(4*), 2972(2*), 2991(2*), 3017(0).

Конфигурации соединений (IV) и (V) обозначены по исходным веществам с учетом, что реакции протекают с сохранением конфигурации при асимметрическом центре [2]:

Приведем физические свойства этих соединений:

Соединение	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
Цис-2-метил-1-ацетокси-1-ацетилциклогексан (IV)	121,5—122(12)	1,0470	1,4629	52,077	52,433
Транс-2-метил-1-ацетокси-1-ацетилциклогексан (V)	116—116,5(12)	1,0383	1,4590	52,130	52,433

Группы C=O в (I) и (II), находящиеся в заместителях, занимающих экваториальное положение, существенно отличны по своим оптическим характеристикам, как и сами кольца:

Соединение	Частота колебаний C=O в *см*$^{-1}$	Пульсирующая частота колебания кольца в *см*$^{-1}$	Соединение	Частота колебаний C=O в *см*$^{-1}$	Пульсирующая частота колебания кольца в *см*$^{-1}$
—O—CO—CH_3 (I)	1736	807	—CO—CH_3 (II)	1706	773

По общим соображениям в гем-замещенных циклогексанах энергетически выгодными представляются конформации с экваториальным положением наибольшего заместителя в кольце [1], в исследуемом случае (III) — ацетокси-группы. Однако эта последняя мало отличается по величине от второго заместителя в (III) и поэтому, как

указывают оптические данные (равенство интенсивностей соответствующих частот), ни одна из двух возможных конформаций в (III) не является существенно преимущественной (согласно [1], экваториальный карбонил характеризуется более высокой, а осевой — более низкой из расщепленных частот):

Соединение		Частота C=O ацетокси-группы в $см^{-1}$	Частота C=O ацетильной группы в $см^{-1}$	Частота пульсирующего колебания кольца в $см^{-1}$
$O-CO-CH_3$, $-CO-CH_3$ (III)	конформация *ea*	(*e*) 1740 (2)	(*a*) 1711 (5)	731 (5)
	конформация *ae*	(*a*) 1729 (2)	(*e*) 1719 (5)	

Частота пульсирующего колебания сравнительно с (I) и (II) понижена.

(III)

Аналогичное положение наблюдается в соединениях (IV) и (V), ни одна из их конвертирующихся друг в друга конформаций не является преимущественной.

Соединения	Частота C=O ацетокси-группы в $см^{-1}$	Частота C=O ацетильной группы в $см^{-1}$	Частота пульсирующего колебания кольца в $см^{-1}$
(IV), конформация цис-*ea*	1734(2)	1721(6)	656(8)
(IV), конформация цис-*ae*	1750(1)	1713(6)	
(V), конформация транс-*ee*	1736(4)	1721(7)	629(8)
(V), конформация транс-*aa*	1749(4)	1708(7)	

Цис—ea *Цис—ae*
(по $-CO-CH_3$ и $-CH_3$)
(IV)

Транс—ee *Транс—aa*
(по $-CO-CH_3$ и $-CH_3$)
(V)

Частоты пульсирующих колебаний колец в (IV) и (V) еще более понижены, причем у цис-конфигураций они более высокие, чем у транс-конфигураций, в противоположность исследованным нами ранее случаям [1] (при определении конфигурации по наибольшим заместителям). Если и конфигурации (IV) и (V) определить по взаимному

положению наибольших в них заместителей (в аспекте правил Бартона и Хасселя (1)), а не генетически (т. е. не по исходным веществам), то для (IV) конформации цис-*ea* и цис-*ae* следует назвать соответственно транс-*aa* и транс-*ee*, а для (V) конформации транс-*ee* и транс-*aa* — соответственно цис-*ae* и цис-*ea*. Для таким образом определенных конфигураций (IV) и (V) частоты пульсирующих колебаний их колец в соответствии с [1] оказываются также выше у транс-конфигураций (656 $см^{-1}$), чем у цис-конфигураций (629 $см^{-1}$), но при этом правило Ауэрса — Скита оказывается обращенным. Однако это правило вообще выполняется не строго и при установлении конфигураций на него нельзя опираться как на однозначно действующий критерий.

ВЫВОДЫ

При определении конформаций по наибольшим заместителям соединение (IV) обладает конформациями транс-*ee* и транс-*aa*, соединение (V) — конформациями цис-*ae* и цис-*ea*, причем ни одна из указанных конформаций существенно не преобладает, как и ни одна из двух возможных конформаций в соединении (III).

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 117, 423 (1957); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1389; М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 120, 779 (1958); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 556.
2. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 750.

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ, А. В. КАМЕРНИЦКИЙ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ЦИС- И ТРАНС-1-3-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ

Исследуемые соединения были получены двумя из нас ранее по схеме [1]:

O, CH_3 → HO CN, CH_3 + HO CN, CH_3 → HCl, H_2O → HO COOH, CH_3 → 4 стадии → HO CH_3, CH_3 (I); HO COOH, CH_3 → 4 стадии → HO CH_3, CH_3 (II)

Реакции протекают с сохранением конфигурации при асимметрическом центре. Учитывая это, соединению (I) следует приписать (по группам CH_3) цис-конфигурацию, соединению (II) — транс-конфигурацию. Из физических констант этих соединений видно, что для них правило Ауэрса — Скита обращено:

Соединения	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}
(I) Цис-1,3-диметилциклогексанол	14—15	72,0—72,5 (21)	1,4527
(II) Транс-1,3-диметилциклогексанол	26,5—27,0	78,5—79,0 (21)	1,4594

Спектры комбинационного рассеяния снимались в жидкой фазе и в растворе четыреххлористого углерода (12 об.%) на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на спектрографе Хильгера Е612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы (обозначения при интенсивностях см. в [2]).

Цис-1,3-диметилциклогексанол (I), $\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$: 154(1*), 166(1*), 256(3), 329(5*), 339(5*), 409(6), 427(1), 447(3), 487(4), 512(4 ш, дв), 577(8), 614(0), 740(10), 769(0), 805(0), 829(0), 852(6), 879(3р), 908(5), 953(5), 970(5), 995(6р), 1016(0), 1031(4 дв), 1049(0), 1076(9), 1098(1), 1145(4 ш, дв), 1176(7*), 1198(1*), 1223(6* дв), 1271(4** дв), 1291(4**), 1312(4), 1352(7*), 1367(2*), 1430(3*), 1445(3*), 1463(10*), 2672(2 ш, дв), 2721(3* ш), 2740(1*), 2841(6*), 2869(10*), 2925(10*), 2946(4*), 2966(4*), 3160—3236 (3 полоса), 3270—3530 (4 полоса), 3598(0*), 3613(4*). (На полосах наблюдаются отдельные не резко выделяющиеся линии: 3169, 3188, 3207, 3236, 3270, 3310, 3343, 3369, 3390, 3430, 3456, 3485, 3528.)

Транс-1,3-диметилциклогексанол (II), $\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$: 158(1*), 172(1*), 328(4**), 337(2**), 423(5*), 433(3*), 453(3), 477(3*), 494(1*), 526(0), 542(0), 565(8), 600(0), 734(10), 764(0), 800(5), 828(0), 851(1), 866(5), 879(0), 915(4), 940(1), 961(7), 984(6), 1016(6), 1048(2), 1072(9), 1137(4), 1177(5 дв), 1213(6), 1246(0), 1273(4), 1311(4 р), 1343(5), 1361(4), 1441(8*), 1459(7* дв), 2666(2 ш, дв), 2722(3* ш), 2744(1*), 2842(6*), 2866(10*), 2913(10*), 2946 (3*), 2961(2*), 3161—3234 (3 полоса), 3270—3530 (4 полоса), 3601(3*), 3615(3*). (На полосах наблюдаются отдельные не резко выделяющиеся линии: 3161, 3187, 3200, 3234, 3272, 3298, 3330, 3354, 3533.)

Исследуемые спирты образуют межмолекулярную водородную связь, полоса которой охватывает в обоих спектрах интервал ~3160—3530 *см*$^{-1}$ и имеет сложную структуру (в результате частотной модуляции [2]): состоит из двух полос (~3160—3235 и ~3270—3530 *см*$^{-1}$), на каждой из которых наблюдаются линии. С высокочастотной стороны этой полосы к ней примыкают отдельные линии: в спектре (I) — 3613(4) *см*$^{-1}$ и следы 3598(0) *см*$^{-1}$, в спектре (II) — 3601(3) и 3615(3) *см*$^{-1}$. Эти частоты относятся к колебаниям гидроксилов, не включенных в водородную связь, так как только они сохраняются в спектрах 12%-ных (по объему) растворов (I) и (II) в четыреххлористом углероде: в растворе (I) — 3613 *см*$^{-1}$ и следы 3600 *см*$^{-1}$; в растворе (II) — 3600 и 3614 *см*$^{-1}$ равной интенсивности. Таким образом, в спектрах жидких (I) и (II) наблюдается сходство полос гидроксильных групп молекул, включенных в водородную связь и различие в оптической характеристике гидроксилов, принадлежащих свободным от водородной связи молекулам.

Сходство полосы указывает на то, что в ассоциированных комплексах гидроксилы находятся в одинаковой конформации, а широко размытая в низкочастотную сторону полоса гидроксила указывает на то, что он занимает экваториальное положение [3]. Преимущественной конформацией в ассоциированных комплексах (I) является цис-1*а*3*а*, в ассоциированных комплексах (II) — транс-1*а*3*е* с экваториальным положением в них гидроксилов:

(I)

Цис-1е3е (по группам CH_3) ⇄ Цис-1а3а (по группам CH_3)

R-остальная часть молекулы

(II)

Транс-1е3а (по группам CH_3) ⇄ Транс-1а3е (по группам CH_3)

Как отмечено выше, гидроксил, не включенный в водородную связь молекулы (I), характеризуется, по существу, лишь одной более высокой частотой колебаний (~3614 *см*$^{-1}$), а молекулы (II) — двумя частотами колебаний равной интенсивности (~3600 и 3614 *см*$^{-1}$). Согласно предыдущим нашим исследованиям [3], это означает, что свободная от водородной связи молекула (I) существует практически только в конформации цис-1*е*3*е* с осевым положением гидроксила (~3614 *см*$^{-1}$). Это понятно [3]: у не включенных в водородную связь молекул (I) метильные группы являются наибольшими заместителями, их совместные осевые положения энергетически не выгодны. Для свободной от водородной связи молекулы (II) обе конформации (транс-1*а*3*е* и транс-1*е*3*а*) энергетически равноценны, так как в каждой из них одна из метильных

групп находится в экваториальном, а другая — в осевом положении. Поэтому высвободившиеся из водородной связи молекулы (II) существуют в равной мере как в конформации транс-1*a*3*e* (*e* — OH, ~3600 *см*$^{-1}$), так и в конформации транс-1*e*3*a* (*a* — OH, ~3614 *см*$^{-1}$). В ассоциированных комплексах (I) и (II) роль большего заместителя в положении С — 1 играет гидроксил, связанный водородной связью с другой молекулой, в положении С—3—группа CH_3 (см. схему). В этом случае энергетически выгодными являются для (I) конформация цис-1*a*3*a*, а для (II)— конформация транс-1*a*3*e* с одинаково экваториальными и включенными в водородную связь гидроксилами, чем и объясняется отмеченное выше сходство их полос.

Если при названии конфигураций и конформаций отвлечься от генезиса исследуемых соединений и рассматривать их реальное строение с учетом ассоциации (а физические свойства данной молекулы определяются особенностями ее настоящего строения) и определять эти названия в аспекте правил Бартона и Хасселя [3] по взаимному положению наибольших заместителей, то если для индивидуальных молекул соединений (I) и (II) введенные выше названия (по группам CH_3) полностью сохраняют свое значение, то для ассоциированных молекул у (I) преимущественную конформацию цис-1*a*3*a* следует переименовать в транс-1*e*3*a*, у (II) преимущественную конформацию транс-1*a*3*e* — в цис-1*e*3*e* (по указанным выше их наибольшим заместителям в положениях С — 1 и С — 3). Интенсивные частоты 740(10) *см*$^{-1}$ у (I) и 734(10) *см*$^{-1}$ у (II) являются частотами пульсирующих колебаний колец молекул, ассоциированных в комплекс: в новых названиях несколько более высокая частота 740 *см*$^{-1}$ относится к транс-конфигурации, частота 734 *см*$^{-1}$ — к цис-конфигурации в согласии с (3). Правило Ауэрса — Скита для таким образом определенных конфигураций молекул ассоциированных комплексов (I) и (II) не обращено. У индивидуальных молекул, судя по спектрам растворов (I) и (II) в четыреххлористом углероде, частоты пульсирующих колебаний колец составляют соответственно: для цис-конфигураций (I) (по метильным группам) 734 *см*$^{-1}$, для транс-конфигураций (II) (по метильным группам) 738 *см*$^{-1}$, т. е. они почти равны, но все же с некоторым превышением этой частоты так же у транс-конфигурации в согласии с [3]. Как видно из изложенного, правило Ауэрса - Скита для соединений (I) и (II) оказывается обращенным, если их конфигурации и конформации обозначать по индивидуальным молекулам и метильным группам как наибольшим в них заместителям.

ВЫВОДЫ

При сохранении обозначений конфигураций по реально наибольшим заместителям преимущественной конформацией для соединений (I) в жидкой фазе является конформация транс-1*e*3*a*, а для соединения (II) в жидкой фазе — конформация цис-1*e*3*a* с экваториальными в них гидроксилами, включенными в водородную связь; правило Ауэрса — Скита в отношении жидких соединений (I) и (II) оказывается при этих обозначениях по реально наибольшим заместителям не обращенным.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 748.
2. М. И. Батуев, Ж. физ. химии **23**, 1399 (1949); **24**, 381 (1950); **21**, 137 (1947); **25**, 884 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ. **11**, 336 (1947); **14**, 429 (1950).
3. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР **117**, 423 (1957); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**; 1389; М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий, и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР **120**, 779 (1958); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 556; М. И. Батуев, А. А. Ахрем и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1665.

А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА

РЕАКЦИИ ОБМЕНА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕХХЛОРИСТЫМ ТАЛЛИЕМ

При исследовании обменного разложения винильных металлоорганических соединений с солями непереходных металлов мы наблюдали гладкое течение реакции взаимодействия оловоорганических соединений с треххлористым таллием. При этом образовались таллийорганические соединения типов R_2TlCl и $RTlCl_2$ [1]. Так же реагируют ароматические оловоорганические соединения. Для предельных жирных соединений

Таблица 1

Продукты реакции оловоорганических соединений с треххлористым таллием

Исходные вещества			Продукты реакции					
оловоорганические соединения								
формула	вес в г	$TlCl_3$, вес в г	изолированные соединения	вес в г	выход в %	оловоорганические соединения	вес в г	выход в %
$(C_2H_5)_4Sn$*	2	5,28	$Tl_3(TlCl_6)$	3,12	—	$(C_2H_5)_3SnCl$	0,68	—
$(C_4H_9)_4Sn$	2	3,58	$Tl_3(TlCl_6)$	1,84	—	Смесь оловоорганических соединений	1,63	—
$(CH_2{=}CH)_4Sn$*	2	5,46	$(CH_2{=}CH)_2TlCl$ $CH_2{=}CHTlCl_2$	4,45	84	$(CH_2{=}CH)_2SnCl_2$	0,3	
$(CH_3\underset{\mid}{C}{=}CH_2)_4Sn$	2	4,39	$CH_3\underset{\mid}{C}{=}CH_2TlCl_2$	3,0	67	Смесь оловоорганических соединений	1,35	
$(CH_3\underset{\mid}{C}{=}CH_2)_4Sn$	1	1,098	$CH_3\underset{\mid}{C}{=}CH_2TlCl_2$	0,85	38	»	0,61	
$\left(\begin{array}{lcr} H & & H \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & \end{array}\right)_4 Sn$	1	2,196	$\left(\begin{array}{lcr} H & & H \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & \end{array}\right)_2 TlCl$	1,56	68,7	—	—	—
$\left(\begin{array}{lcr} H & & \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & H \end{array}\right)_3 Sn$	1	2,196	$\left(\begin{array}{lcr} H & & \\ & C{=}C & \\ CH_3 & & H \end{array}\right)_2 TlCl$	1,97	86,7	—	—	—
$(C_6H_5)_4Sn$*	1	0,725	$C_6H_5TlCl_2$	0,63	84	$(C_6H_5)_4Sn$ + + $(C_6H_5)_3SnCl$	0,27 0,57	 68
$(C_6H_5)_4Sn$*	1	1,45	$C_6H_5TlCl_2$	1,42	86	$(C_6H_5)_2SnCl_2$	0,51	63
$(C_6H_5)_4Sn$*	1	2,90	$C_6H_5TlCl_2$	2,95	89,3	—	—	—
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_4Sn$	1	1,28	$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2TlCl$	1,54	87	$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2SnCl_2$	0,19	12
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_4Sn$	1	1,28	$(o\text{-}CH_3C_6H_4TlCl_2$	1,46	85	$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2SnCl_2$	0,56	72
$(o\text{-}CH_3OC_6H_4)_4Sn$	2	2,48	$o\text{-}CH_3OC_6H_4TlCl_2$	2,73	89,6	$(o\text{-}CH_3OC_6H_4)_2SnCl_2$	0,89	55

* Получены при помощи реактива Гриньяра.

типа R_4Sn, R_3SnCl, R_2SnCl_2 Годдард констатировал образование лишь хлористого таллия [2] и следов таллийорганических соединений.

Мы исследовали реакцию обмена треххлористого таллия с тетраэтильным, бутильным, фенильным, орто- и паратолильными, ортоанизильным, стереоизомерными пропенильными, изопропенильным и винильным соединениями олова. Исходные оловоорганические соединения были получены при помощи реактива Гриньяра, а остальные через литийорганические соединения (табл. 1). Стереоизомерные тетрапропенильные и тетраизопропенильное соединения олова получены впервые*. Отнесение конфигураций геометрических изомеров сделано на основании нашего вместе с Несмеяновым предыдущего сообщения [1] о сохранении геометрической конфигурации пропенильного радикала в реакции обмена цис-трансизомеров пропениллития с солями тяжелых металлов.

Во всех изученных случаях оловоорганические соединения гладко реагируют с треххлористым таллием при комнатной температуре. В эфирный или хлороформенный раствор оловоорганического соединения вводят сразу эфирный раствор треххлористого таллия в соотношениях, указанных в табл. 1. В этих условиях одни оловоорганические соединения обменивают все четыре группы на атомы хлора с образованием таллийорганических соединений состава R_2TlCl, как, например, цис- и транс-тетрапропенильные соединения олова. Транс-тетрапропенилолово реагирует гораздо быстрее, чем его стереоизомер. Другие в тех же условиях обменивают две группы с образованием таллийорганических соединений состава R_2TlCl или $RTlCl_2$ и оловоорганических соединений состава R_2SnCl_2 (тетравинилолово, тетраорто-, тетрапаратолилолово, тетраортоанизилолово).

Тетрафенилолово последовательно обменивает все фенильные радикалы на атом хлора с образованием во всех случаях двухлористого фенилталлия и соответствующих оловоорганических соединений (табл. 1). Это прослежено при соотношениях тетрафе-

* Цис-тетрапропенилолово: т. кип. 91° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5205; d_4^{20} 1,2043. Транс-тетрапропенилолово; т. кип. 84° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 1,1820. Тетраизопропилолово; т. кип. 64° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5031; d_4^{20} 1,1587.

Таблица 2

Физические константы и анализ таллийорганических соединений

Формула полученных таллийорганических соединений	Найдено * в %		Вычислено в %		Температура в °C	Растворимость
	C	H	C	H		
$(CH_2{=}CH)_2TlCl$	11,09	1,50	16,35	2,06		**
$CH_2{=}CHTlCl_2$	11,21	1,52	7,94	1,00		
$CH_2{=}C(CH_3){-}TlCl_2$	12,03 11,98	1,66 1,61	11,39	1,59	240 разлож.	Хорошо — в воде, метиловом спирте, ацетоне. Нерастворим в петролейном эфире, бензоле, хлороформе
$(CH_3{-}CH{=}CH{-})_2TlCl$ (H, H)	22,02 22,17	2,95 3,13	22,38	3,13	310 разлож.	Очень хорошо — в пиридине, растворим в ацетоне, метиловом спирте, нерастворим в петролейном эфире, бензоле, хлороформе
$(CH_3{-}CH{=}CH{-})_2TlCl$ (H над, H под)	22,09 22,11	3,05 3,13	22,38	3,13	350 разлож.	Хорошо — в пиридине, трудно в метиловом спирте, ацетоне. Нерастворим в петролейном эфире, бензоле, хлороформе
$C_6H_5TlCl_2$	21,02 20,91	1,50 1,45	20,45	1,43	235 плав.	Растворим в воде, метиловом спирте, ацетоне
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2TlCl$	39,83 39,84	3,48 3,34	39,83	3,34	308 разлож.	Растворим в пиридине. Трудно — в метиловом спирте, ацетоне
$o\text{-}CH_3C_6H_4TlCl_2$	22,80 22,92	1,91 2,03	22,94	1,93	195 плав.	Растворим в воде, метиловом спирте, ацетоне
$o\text{-}CH_3OC_6H_4TlCl_2$	22,51 22,60	1,97 2,00	21,98	1,85	193 плав.	Трудно растворим в воде, хорошо — в метиловом спирте, ацетоне

* Все анализы на C и H даны на продукты реакции, не подвергавшиеся очистке.
** При разделении смеси кристаллизацией из воды, затем из метанола получены продукты, содержащие в %: C 9,68; 9,87; H 1,34; 1,27 (из воды); C 14,36; 14,35; H 1,84; 1,69 (из метанола).

нилолова и треххлористого таллия 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4. В последнем случае оловоорганические соединения не обнаружены. Тетраизопропенилолово реагирует с треххлористым таллием также с образованием двухлористого изопропенилталлия, независимо от количества взятого в реакцию треххлористого таллия. При этом в продуктах реакции обнаружена смесь хлоридов изопропенильных соединений олова. Из реакции тетраэтилолова с треххлористым таллием выделены $Tl_3(TlCl_6)$ [3] и хлористое триэтилолово, а из продуктов реакции тетрабутилолова с тем же реагентом выделены $Tl_3(TlCl_6)$ и смесь оловоорганических соединений.

Некоторые физические константы полученных таллийорганических соединений и их элементарный анализ приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Изучена реакция обмена треххлористого таллия с тетраэтильным, тетрабутильным, тетрафенильным, тетраорто- и тетрапаратолильными, тетраортоанизильным, стереоизоморфными тетрапропенильными, тетраизопропенильным и тетравинильным соединениями олова и охарактеризованы продукты реакции.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 20.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР, 119, 504 (1958).
2. A. E. Goddard, J. Chem. Soc. 123, 1161 (1923).
3. R. J. Meyer, Z. anorgan. Chem. 24, 350 (1900).

В. Т. КАПЛИН и В. Г. ДАЦКО

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ИНДОФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

При действии гипохлоритов или гипобромитов на аммонийные соли в присутствии фенола и его гомологов образуются индофенолы, водные растворы которых имеют синюю окраску [1]. По имеющимся в литературе данным [2, 3], индофеноловый краситель, образующийся при действии гипобромита натрия на аммонийные соли в присутствии фенола, не удается экстрагировать органическими растворителями. Это обстоятельство в значительной мере затрудняет использование фенолят-гипобромитной реакции для определения аммонийного азота. Лапиным и Гейном [4] был предложен тимол вместо фенола, так как индотимол способен экстрагироваться из водных растворов органическими растворителями.

Нами были испытаны многие органические растворители для экстрагирования индофенолового красителя из сильнощелочных водных растворов, в которых протекает фенолят-гипобромитная реакция [5], и получены отрицательные результаты. Однако при изменении щелочной среды водных растворов на кислую те же органические растворители экстрагировали индофеноловый краситель. Были испытаны: серный эфир, ацетоуксусный эфир, метилэтилкетон, дихлорэтан, н. бутиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты и хлороформ.

Оптимальные условия экстрагирования индофенолового красителя определены для н. бутилового спирта и хлороформа. Экстрагирование производилось из растворов, в которых индофеноловый краситель был получен при фенолят-гипобромитной реакции с концентрациями хлористого аммония, составлявшими 100 *μг* N в 100 *мл* воды. К 100 *мл* пробы, помещенной в делительную воронку, прибавлялось 2 *мл* раствора фенолята натрия, который готовился растворением 6%-ной карболовой кислоты в 3%-ном растворе едкого натра. Затем прибавлялось 15 *мл* раствора гипобромита натрия, приготовленного путем растворения 2,5 *мл* жидкого брома в 200 *мл* 9%-ного раствора едкого натра и разбавленного безаммиачной водой до 600 *мл*. Через 40 мин. производилось экстрагирование индофенолового красителя. Для этого использовались 20 *мл* н. бутилового спирта или 10 *мл* хлороформа.

В делительную воронку прибавлялся органический растворитель и вводился 1 *мл* раствора соляной кислоты, полученного путем разбавления концентрированной кислоты безаммиачной водой в отношении 1 : 3. Величина pH раствора при этом снижалась примерно до 3 единиц. Установление требуемой величины pH производилось добавлением 0,1 *N* соляной кислоты или 0,1 *N* едкого натра. Измерения величин pH выполнялись при помощи стеклянного электрода на pH-метре типа ЛП-5. Индофеноловый краситель в кислой среде изменял синюю окраску на розовую и при встряхивании содержимого воронки растворялся в органическом растворителе. После расслоения оптическая плотность органического слоя жидкости измерялась на фотоэлектроколориметре ФЭК-М при синем светофильтре в кювете с толщиной колориметрируемого слоя 10,05 *мм*. Результаты исследований представлены в табл. '

Таблица 1

Изменение экстинкции органического растворителя при различных величинах pH

Растворитель	Величины pH							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	экстинкция $E \cdot 10^3$							
н. Бутиловый спирт	58	68	83	88	105	90	84	73
Хлороформ	70	77	84	82	75	68	55	—

Из данных табл. 1 можно заключить, что максимум извлечения индофенолового красителя хлороформом приходится на больший интервал величин pH, чем бутиловым спиртом. Пользование хлороформом в качестве экстрагента представляется поэтому более удобным, чем н. бутиловым спиртом, т. к. установка нужной величины pH для экстракции осуществляется проще.

Как показали наши исследования, органический растворитель, окрашенный в розовый цвет, не имеет других оттенков, которые часто появляются при тимол-гипобромитной реакции [6]. В н. бутиловом спирте и хлороформе окраска устойчива в течение 20 дней. Однако измерение окраски индофенола в кислой среде для количественного определения аммонийного азота представляется невыгодным, т. к. интенсивность розовой окраски относительно слабая. При экстракции индофенола из органического растворителя в небольшой объем воды, которая происходит при pH 10—11, его окраска становится интенсивно голубой и устойчивой в течение 4—5 суток. Для количественных измерений экстракция индофенола из органического растворителя в воду является

целесообразной. Практически она осуществляется прибавлением к окрашенному в розовый цвет слою органического растворителя 5 *мл* 0,3%-ного раствора едкого натра, последующим встряхиванием содержимого делительной воронки и отделением окрашенного водного слоя от органического после их расслоения.

Исследование зависимости оптической плотности от концентрации аммиака (табл. 2) показало, что она подчиняется закону Ламберта-Бера.

Таблица 2

Зависимость оптической плотности от концентрации аммиака

Концентрация аммиака в μг N	3	5	10	15	20	25	30	35	40	50
Экстинкция · 10^3	20	34	66	94	128	159	192	226	258	320

Экстрагирование индофенолового красителя, образующегося при фенолят-гипобромитной реакции с аммиаком, открывает новые возможности в использовании этой реакции для количественных определений. Нами использована эта возможность для замены отгонки аммиака экстрагированием при определении органического азота по микрометоду Кьельдаля. При определении органического азота в природных водах чувствительность составляла 1 μг N в пробе и точность 7%. Фенолят-гипобромитная реакция на аммиак с последующим экстрагированием индофенола сможет найти применение при его определении в самых различных анализируемых материалах. Возможно, что эту реакцию удастся использовать и при определении фенолов.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность экстрагирования из водных растворов органическими растворителями индофенола, образующегося при действии гипобромита натрия на аммонийные соли в присутствии фенола.
2. Экстрагирование индофенолового красителя открывает новые возможности в использовании фенолят-гипобромитной реакции для количественных определений аммиачного азота в самых различных анализируемых материалах.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
20.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. P. E. Berthelot, «Repertoire de Chemie appliguěe», 1895, стр. 284.
2. Л. Н. Лапин, Труды комиссии по аналитической химии, 1954, 5 (8), стр. 77—85.
3. М. И. Куленок, Гигиена и санитария, № 10, 45 (1950).
4. L. Lapin, W. Gein, Z. analyt, Chem. B.98, 236 (1934).
5. J. M. Kolhof, V. A. Stender, Industr. and Engng. Chem., 7, 79 (1936).
6. Г. Я. Вейнберг, Заводск. лаборатория, 9, 1073 (1940).

А. А. БЕРЛИН и В. П. ПАРИНИ

О ПОЛУЧЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ БИСДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Многоядерные ароматические соединения отличаются высокой термостойкостью. В связи с этим разработка способов синтеза и исследование полимерных ароматических веществ с единой системой сопряженных связей представляют большой теоретический и практический интерес [1]. Из числа таких соединений описаны полимерные продукты, образующиеся при взаимодействии *p*-дигалогенидов бензола по реакциям Вюрца—Фиттига [2] и Ульмана [3]. Такой путь синтеза позволяет получать полимерные ароматические углеводороды, но представляет значительные трудности при синтезе различных производных полифениленов.

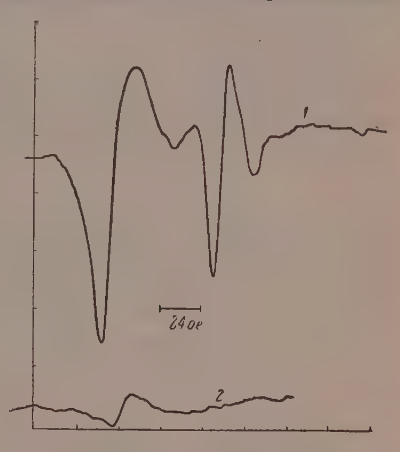
Нами установлено, что соли бензидинбисдиазония-4,4′ при действии соединений одновалентной меди отщепляют азот с образованием неплавкого азотсодержащего полимера вероятного состава

$$\left[-C_6H_4-\right]_x\left[-C_6H_4-N=N-\right]_y \quad (I)$$

Бисдиазотированием бензидиндикарбоновой-3,3′ кислоты с последующим разложением бисдиазосоединения указанным выше способом получен полимер типа

$$\left[-C_6H_3(COOH)-C_6H_3(COOH)- \right]_z, \qquad (II)$$

содержащий всего 2% азота. Оба полимера представляют собой неплавкие порошки, (I) — красно-коричневого, (II) — желто-коричневого цвета, растворяющиеся в концентрированной H_2SO_4 с интенсивной лилово-фиолетовой окраской растворов. Полимер (I) нерастворим в других растворителях; незначительная часть его, вероятно наиболее низкомолекулярная фракция, переходит в раствор при кипячении с бензолом. Полимер (II) хорошо растворим в водных растворах щелочей и соды, а также в диметилформамиде. Небольшая величина характеристической вязкости обоих полимеров $[\eta] \simeq 0,1$ как в диметилформамиде, так и в H_2SO_4 указывает на относительно небольшую длину цепи. Из растворов поликислоты в диметилформамиде получены хрупкие твердые пленки. Элементарный анализ обоих веществ приведен в таблице.



Спектры ЭПР:
1 — вещество (I); 2 — вещество (II)

Потенциометрическим титрованием в веществе (II) найдено 35,0% карбоксилов, что соответствует одной карбоксильной группе на каждое бензольное ядро. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали наличие в обоих полимерах устойчивых свободных радикалов. Величина *g*-фактора максимального сигнала в обоих случаях близка к двум. Асимметричный синглет в спектре вещества (I) соответствует наличию перекисных радикалов. Остальные пики спектров не идентифицированы. Таким образом высокое содержание кислорода в полимере (I) может быть предположительно объяснено образованием группировки C_6H_5—O—O˙, поскольку получение обоих веществ велось при доступе воздуха. Инфракрасные спектры вещества (II) имеют максимумы при 825, 900, 1000, 1250, 1370, 1500, 1550, 1680, 2550, 2950, 3400 $см^{-1}$, что указывает на наличие 1, 2, 4-замещенных ароматических ядер (825, 1500, 1550 $см^{-1}$), карбоксилов (900, 1370 $см^{-1}$), концевых перекисных групп (1000 $см^{-1}$) и связанной водородными связями воды (3400 $см^{-1}$).

Метод получения обоих веществ и данные, полученные при их исследовании, позволяют считать, что в том и другом веществе имеются полифениленовые группировки, связанные азогруппами. Концевыми группами могут быть Cl, O — O˙. Вещество (I) содержит на одну азогруппу в среднем ~4 бензольных ядер, вещество (II) ~10. Судя по данным анализа, полимер (II), высушенный в вакуум-эксикаторе, содержит 1 молекулу воды на каждые 2 карбоксила. Многочасовая сушка в «пистолете» при 110° снижает содержание воды вдвое. Наличие в полимерах перекисного радикала и связанного хлора указывает на радикальный характер реакции распада бисдиазониев бензидина в данном случае [4]. Устойчивость таких полимерных радикалов, по-видимому, связана с большой степенью делокализации π-электронов.

Таблица

Вещество	C в %	H в %	N в %	Cl в %	O в % (по разности)
Полимер (I)	78,51	4,70	7,43	3,85	5,51
	78,33	4,54	7,43	4,05	5,65
Полимер (II)	61,27	3,94	1,92	3,29	29,58
	60,86	3,71	2,10	3,30	30,03

Сравнительно слабый сигнал ЭПР для вещества (II), возможно, связан с частичным нарушением копланарности вследствие пространственного наложения групп COOH в полимере. Действительно, если в мономерной бензидин-3,3′-дикарбоновой кислоте взаимное вращение фенильных ядер не встречает затруднений, то в полимере карбокси-

лы оказываются в o, o'-положении, что может обусловить расположение фенильных колец в разных плоскостях.

Проверка термостойкости полученных полимеров производилась выдерживанием их при повышенных температурах в токе аргона. При этом оказалось, что полимер (I) за 1,5 часа при 300° теряет ~4% веса. Потеря в весе за такое же время при 350° несколько превышает 15%, образец при этом заметно темнеет; при 400° наступает разрушение. Одночасовая выдержка полимера (II) при 400° приводит к потере 32,5—33,5% веса. При последовательной выдержке по 1 часу при 250, 300, 350 и 400° (всего 4 час.) потеря веса составляет 39,4%, что удовлетворительно соответствует расчетной суммарной потере воды и CO_2 при полном декарбоксилировании. Внешний вид образца при этом не меняется. Частичное разрушение полимера (II) наступает при 450°. После прогрева этот полимер полностью теряет способность растворяться в щелочах и в диметилформамиде.

Таким образом, описанный путь синтеза полимерных ароматических соединений позволяет получать довольно теплостойкие вещества. Этим путем, очевидно, могут быть получены полимеры, содержащие различные функциональные группы.

Получение и интерпретация спектров ЭПР выполнены, соответственно, А. Э. Калмансоном и Л. А. Блюменфельдом, ИК-спектров — И. П. Яковлевым. Мы приносим этим лицам свою благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Бисдиазотированием бензидина и бензидиндикарбоновой-3,3'-кислоты с последующим разложением образовавшихся солей диазония в присутствии соединений одновалентной меди получены неплавкие теплостойкие полимеры.

2. Описанный метод, по-видимому, может быть использован для получения ароматических полимерных веществ, содержащих в бензольных ядрах различные заместители.

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин и В. П. Парини, Химия и хим. технол. **1**, 122 (1958).
2. G. Goldfinger, J. Polymer Sci. **4**, 93 (1949); G. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci. **16**, 589 (1955).
3. T. Kucera. Доклад на международной конференции по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
4. Ср. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948, стр. 163.

А. Х. ХОМЕНКО и А. К. ГОРБАНЬ

СИНТЕЗ БУТИЛЭТИНИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА И ДИБУТИЛОВОГО АЦЕТАЛЯ ТЕТРОЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ДЕЙСТВИЕМ Na-БУТИЛАТА НА 1,4-ДИХЛОРБУТИН-2

Ранее Шостаковским и одним из нас [1] был предложен способ получения метилэтинилвинилового эфира путем действия метанольного раствора едкого кали на 1,4-дихлорбутин-2, механизм образования которого освещен нами [2, 3]. По данным Джонсона [4] этилэтинилвиниловый эфир может быть получен действием алкоголята этанола на 1,4-дихлорбутин-2.

Мы нашли, что бутилэтинилвиниловый эфир (IV) легко получается, наряду с дибутиловым ацеталем тетролового альдегида (VI) при действии бутилата натрия на 1,4-дихлорбутин-2. Механизм реакции представляется в следующем виде:

$$\underset{(I)}{Cl-CH_2-C\equiv C-CH_2Cl}\xrightarrow[C_4H_9ONa]{}\underset{(II)}{\left[CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2\right]}\xrightarrow[C_4H_9ONa]{-2HCl}$$

$$\rightarrow\underset{(III)}{HC\equiv C-C\equiv CH}\xrightarrow[C_4H_9ONa]{+C_4H_9OH}\underset{(IV)}{C_4H_9OCH=CH-C\equiv CH}\xrightarrow[C_4H_9ONa]{+C_4H_9OH}$$

$$\rightarrow\underset{(V)}{\left[(C_4H_9O)_2{>}CH-CH_2-C\equiv CH\right]}\rightarrow\underset{(VI)}{(C_4H_9O)_2{>}CH-C\equiv C-CH_3}$$

Если к бутанольному раствору 2,2 *М* алкоголята бутанола при температуре 90—95° добавить 1 *М* 1,4-дихлорбутина-2, то при проведении реакции в течение одного часа главным продуктом является бутилэтинилвиниловый эфир (IV). При более продолжительном нагревании происходит присоединение бутанола к образовавшемуся эфиру и, в этом случае, в продуктах реакции доминирует дибутиловый ацеталь тетролового альдегида (VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В пол-литровую колбу с капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником помещают 200 *мл* сухого бутанола, добавляют при перемешивании и охлаждении 27,6 *г* металлического натрия (1,2 *М*) и к полученному алкоголяту, нагретому до 90—95°, добавляют из капельной воронки в продолжение часа 61,5 *г* (0,5 *М*) 1,4-дихлорбутина-2, продолжая перемешивание при той же температуре еще 0,5 часа. Продукты реакции по охлаждении выливают в 0,5 *л* воды, нейтрализуют 2%-ным раствором H_2SO_4 и извлекают эфиром. После осушения над Na_2SO_4 эфир отгоняют при нормальном давлении, а бутанол в вакууме водоструйного насоса 50—80 *мм* рт. ст. Остаток перегоняют, пользуясь масляным вакуумным насосом. Получают 22 *г* (35,4% от теорет.) бутилэтинилвинилового эфира с т. кип. 46—46,5° при 5 *мм* и 12,6 *г* (12,7% от теорет.) дибутилового ацеталя тетролового альдегида.

Если, по добавлении в реакционную колбу всего 1,4-дихлорбутина-2, продолжать перемешивание при той же температуре в течение часа, то выход бутилэтинилвинилового эфира снижается до 12,5 *г* (20% от теорет.), а дибутилового ацеталя тетролового альдегида повышается до 30 *г* (30% от теорет.).

Бутилэтинилвиниловый эфир (IV) — бесцветная, подвижная жидкость, растворимая в диэтиловом эфире, ацетоне; при стоянии темнеет. Температура кипения 46—46,5° (5 *мм*); d_4^{20} 0,8700; n_D^{20} 1,4680. Найдено MR 39,68; вычислено для $C_8H_{12}O$F⊧2MR 38,86. Найдено С 77,55; 77,42; Н 9,90; 9,92%. $C_8H_{12}O$. Вычислено: С 77,36, Н 9,85%.

По литературным данным [5]: т. кип. 176—178° (760 *мм*); [6]: т. кип. 60—60,5° (11 *мм*); d_4^{20} 0,8662; n_D^{20} 1,4702.

При нагревании 3 *г* бутилэтинилвинилового эфира с 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 получено 0,5 *г* триацетилбензола с т. пл. 163°.

Дибутиловый ацеталь тетролового альдегида (VI) — бесцветная жидкость, растворимая в метаноле, диэтиловом эфире. Температура кипения 103° (5 *мм*); d_4^{20} 0,8841; n_D^{20} 1,4409; найдено MR 59,21; вычислено для $C_{12}H_{22}O_2$ ⊧ MR 59,62. Найдено: С 72,20; 72,12; Н 10,70; 10,60%. $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено: С 72,68; Н 11,18%.

По литературным данным [6]: т. кип. 105° (11 *мм*); d_4^{20} 0,8758; n_D^{20} 1,4398; [7]; т. кип. 78—85° (3 *мм*).

ВЫВОДЫ

Предложен способ получения бутилэтинилвинилового эфира и дибутилового ацеталя тетролового альдегида действием Na — бутилата на 1,4-дихлорбутин-2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Хоменко и М. Ф. Шостаковский, Ав. свид. 106708, 1957.
2. М. Ф. Шостаковский и А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 519.
3. М. Ф. Шостаковский и А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
4. A. W. Johson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
5. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon monoxide chemistry, N. Y., 1949, стр. 305.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова, Докл. АН СССР 114, 1252 (1957).
7. Walter Franke und Karl Heinz Seemann, Патент ФРГ 871006, 1953.

З. И. КУЗНЕЦОВА и В. И. ИВАНОВ

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛЮКОЗИДНОЙ СВЯЗИ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ЕЕ МОДЕЛЯХ

Нашими исследованиями [1] было показано, что ацетальная связь в D'-метокси-D-оксиметилдигликолевой кислоте (I) менее устойчива в кислой среде, чем в α-метилглюкозиде (II). Этот факт был нами объяснен влиянием карбоксильных групп на ацетальную связь.

(I) (II) (III)

(IV)

В настоящей работе было исследовано поведение ацетальной связи в лα-метилглюкозиде (II), β-метилцеллобиозиде (III) и целлюлозе (IV) по отношению к 97%-ной уксусной кислоте при комнатной температуре. Полученные нами данные показали, что хлопковая целлюлоза деполимеризуется в 97%-ной уксусной кислоте при комнатной температуре, что выражается в падении степени полимеризации за девять суток на 20% от исходной. В течение последующих 31 суток степень полимеризации практически не падает (табл. 1). В этих условиях α-метилглюкозид (II) за год прогидролизовался на 2%. β-метилцеллобиозид (III) практически оказался устойчивым в течение полугода. Установленный факт отсутствия расщепления обычной глюкозидной связи в 97%-ной уксусной кислоте, на примере соединений (II) и (III) позволяет отнести распад макромолекулы целлюлозы в исследуемых условиях за счет разрыва ослабленных глюкозидо-глюкозных связей, имеющихся в целлюлозе.

Таблица 1

Падение степени полимеризации хлопковой целлюлозы при обработке ее 97%-ной уксусной кислотой при комнатной температуре

Время обработки в сутках	Степень полимеризации
Исходная целлюлоза	2000
9	1600
15	1500
32	1400
40	1350

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов была взята хлопковая целлюлоза, освобожденная от примесей путем обычной щелочной обработки и экстракции дихлорэтаном, а также дополнительно обработанная 97%-ной уксусной кислотой в течение 24 час. при комнатной температуре для удаления золы. Целлюлоза имела степень полимеризации 2000, содержание золы 0,08%, COOH-групп 0,04% по кальцийацетатному методу и влажность 6%. После об-

Таблица 2

Степень гидролиза α-метилглюкозида и β-метилцеллобиозида при обработке их 97%-ной уксусной кислотой при комнатной температуре

Глюкозид	Время обработки в месяцах	Степень гидролиза в %
α-Метилглюкозид	14	1,99*
β-Метилцеллобиозид	6	0

* На глюкозе было показано, что альдегидные группы в 97%-ной уксусной кислоте в течение 6 месяцев не претерпевали изменений.

работки целлюлозы (1 *г*) 97%-ной уксусной кислотой (45 *мл*), она промывалась дистиллированной водой и высушивалась при комнатной температуре. Степень полимеризации (СП) определялась по вязкости медно-аммиачных растворов (0,1%) по формуле

$$СП = \frac{\eta}{K_m c \cdot d},$$

где η — удельная вязкость, $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$, c — концентрация целлюлозы в *г/л*, d — удельный вес раствора.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Степень гидролиза α-метилглюкозида (II) и β-метилцеллобиозида (III) определялась по количеству альдегидных групп, образующихся при гидролитическом расщеплении, йодометрическим методом при pH 11 [2]. Проведенные определения показали, что в 97%-ной уксусной кислоте эти соединения устойчивы (табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. Исследована сравнительная устойчивость ацетальной связи в α-метилглюкозиде (II), β-метилцеллобиозиде (III) и целлюлозе (IV) по отношению к 97%-ной уксусной кислоте при комнатной температуре.
2. В этих условиях ацетальная связь является устойчивой в соединениях (II) и (III).
3. Установлено падение степени полимеризации целлюлозы в этих условиях, что указывает или на присутствие неглюкозидо—глюкозных связей, или на наличие ослабленных глюкозидо—глюкозных связей в макромолекуле целлюлозы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 646.
2. А. Н. Белозерский и Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, Гос. издат. «Советская наука», М., 1951.

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, В. И. ГОРШКОВ и Т. К. ЛАВРОВСКАЯ

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ, СОПРЯЖЕННОЙ С ЭТИЛЕНОВОЙ, НА ЦИНКОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Недавно было показано, что металлический цинк проявляет специфичность действия, отличную от других катализаторов гидрирования и восстановления. Так, например, α, β-непредельные альдегиды и кетоны на цинке избирательно гидрируются в соответствующие непредельные спирты [1], а ацетилен — до этилена [2]. В настоящей работе изучались каталитические свойства Zn в реакциях с системой сопряженных связей на примере изопрена, пиперилена, винил- и изопропенилацетилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика опыта и приготовление катализатора описаны ранее [3]. Катализатор в объеме 100 *мл* использовался однократно. О ходе реакции мы судили по водородному числу катализата, которое определялось в присутствии Ni-скелетного катализатора при 20°. Оказалось, что изопрен и пиперилен в интервале температур 60—140° при нормальном давлении на Zn-катализаторе не гидрируются. Таким образом, действие цинка в этой реакции также резко отлично от поведения других катализаторов. Учитывая этот результат, следовало ожидать, что при гидрировании ацетиленовой связи, сопряженной с этиленовой, получится соединение с системой сопряженных двойных связей, и далее реакция не пойдет.

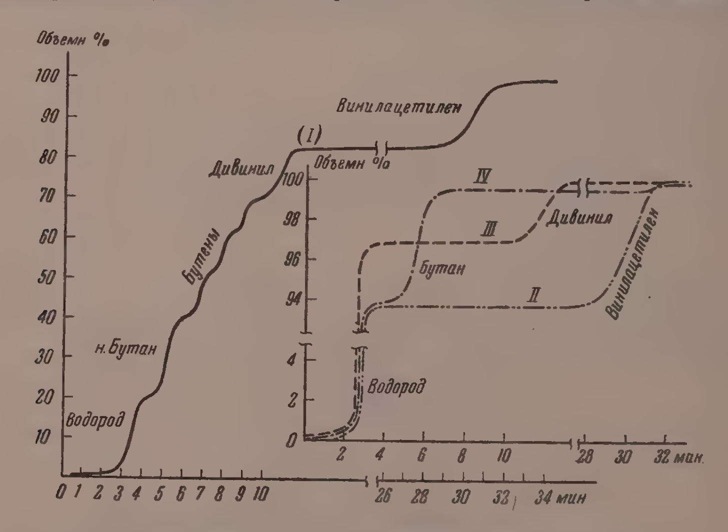
При гидрировании винилацетилена исходная смесь водорода, винилацетилена и газообразные продукты реакции анализировались методом газожидкостной хроматографии. Разделение газов проводилось на двухметровой колонке при 20° С. В качестве сорбента использовался огнеупорный кирпич (0,25—0,5 *мм*), стационарная жидкая фаза — ацетонилацетон [4], газ — носитель — CO_2. Скорость потока CO_2 — 60 *мл/мин*. Выделявшиеся из колонки фракции собирались в заполненной концентрированным раствором щелочи газовой бюретке с автоматической записью показаний. Градуировочная кривая и примеры полученных хроматограмм приведены на фигуре.

Таблица 1

Номер опыта	Температура в °C	Исходная смесь: состав в об. %: водород	Исходная смесь: состав в об. %: винилацетилен	Исходная смесь: скорость пропускания в *мл/мин*	Состав продуктов реакции в об. %: водород	Состав продуктов реакции в об. %: дивинил	Состав продуктов реакции в об. %: винилацетилен	Выход дивинила в %: на пропущенный винилацетилен	Выход дивинила в %: на прореагир. винилацетилен	Непрореагировавший винилацетилен в %	Потери винилацетилена в %
1	60	93,9	6,1	40	96,4	2,3	1,3	38	48	21	42
2	80	93,9	6,1	40	95,4	4,6	—	75	75	—	25
3	105	93,9	6,1	40	96,9	3,1	—	51	51	—	49
4	120	93,9	6,1	40	98,8	1,2	—	20	20	—	80
5	140	93,9	6,1	40	100,0	—	—	—	—	—	100
6	80	93,3	6,7	24	95,7	4,3	—	64	64	—	36
7	80	93,3	6,7	60	94,9	3,3	1,8	50	67	27	24
8	80	93,3	6,7	85	95,2	1,2	3,6	18	38	54	28
9	80	81,5	18,5	40	90,5	4,3	4,2	23	34	23	60
10*	80	86,5	13,5	38	93,6	4,1	2,3	30	37	17	52
11*	75	93,7	6,2	40	94,0	5,5**	0,5	89**	96**	8	3
12*	100	93,7	6,2	40	95,2	4,8**	—	77**	77**	—	23

* В присутствии Zn—Cu-катализатора.
** Содержание (или выход) н. бутана.

Условия и результаты опытов по гидрированию винилацетилена приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что Zn-катализатор проявляет строгую селективность действия. Винилацетилен гидрируется только до дивинила: в продуктах реакции всех опытов совершенно отсутствовали бутан и бутилен. Основная реакция сопровождается побочными процессами, особенно полимеризацией, являющейся причиной значитель-



I — градуировочная кривая; *II* — хроматограмма исходной смеси; *III* — хроматограмма состава продуктов реакции опыта 3; *IV*—хроматограмма состава продуктов реакции опыта 11

ных потерь и быстрой дезактивации катализатора. При 60° потери составили 42%, при 120°— 80%, а при 140° ни винилацетилена, ни дивинила в продуктах реакции не обнаружено (опыты 1, 4, 5). При увеличении скорости пропускания газовой смеси потери уменьшились, но снизился также выход дивинила (опыты 6—8). Разбавление винилацетилена водородом благоприятствует реакции образования дивинила. Так, при 18,5% винилацетилена в исходной смеси потери составили 60%, а при 6,1% снизились до 25% (опыты 2, 9, 10). В оптимальных условиях выход дивинила достиг 75% (опыт 2). На Zn — Cu-катализаторе в интервале 75—100° винилацетилен гидрируется

до бутана (опыты 11, 12), т. е. в этой реакции, в отличие от [5], свойства Zn — Cu-катализатора обусловлены в основном каталитическим действием меди.

Условия и результаты опытов по гидрированию изопропенилацетилена приведены в табл. 2. Степень гидрирования изопропенилацетилена определялась по водородному числу катализата, так как образующийся изопрен на цинке не гидрируется. Полученные данные подтверждаются результатами анализов катализатов на содержание тройной, а также сопряженных этиленовых связей гидрированием на никеле в присутствии пиридина [6, 7]. Из табл. 2 видно, что максимальный выход изопрена 70% достигается при 80—90°.

Таблица 2

Номер опыта	Температура в °С	Расход водорода* в мл		Степень гидрирования изопропенилацетилена** в %
		на гидрирование 1 мл катализата	на гидрирование 1 мл катализата в присутствии пиридина	
1	50	96,8	65,8	0
2	60	90,6	59,7	20
3	70	83,0	50,4	41
4	80	77,0	48,6	62
5	90	74,4	42,8	70
6	100	78,0	45,4	59

* На гидрирование 1 *мл* 15%-ного раствора изопропенилацетилена в этаноле на скелетном никеле при 20° расходовалось 97,2 *мл* водорода, а в присутствии пиридина 67,7 *мл*.

** При скорости пропускания раствора 0,15 *мл/мин*.

ВЫВОДЫ

1. На примере изопрена и пиперилена установлено, что на Zn-катализаторе при 60—140° и нормальном давлении водород к сопряженным двойным связям не присоединяется.

2. Винилацетилен и изопропенилацетилен на Zn-катализаторе избирательно гидрируются соответственно до дивинила и изопрена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 378.
2. Л. Х. Фрейдлин и В. И. Горшков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
3. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова и А. С. Султанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 498.
4. А. И. Бродский, Р. А. Калиненко и К. П. Лавровский, Проблемы кинетики катализа 9, 399 (1957).
5. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 640.
6. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1502.
7. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, И. Ф. Жукова и И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1640.

Ш. М. КОГАН и В. Б. САНДОМИРСКИЙ

ХЕМОСОРБЦИЯ НА ДЕФЕКТАХ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

На поверхности полупроводника существует большое количество различных дефектов, создающих локальные уровни в энергетическом спектре поверхности. Эти дефекты могут являться центрами адсорбции молекул газа [1]. В настоящей работе мы проведем статистический расчет адсорбции на дефектах. Особенность этого случая

состоит в том, что адсорбционный центр может локализовать электрон или дырку адсорбента и в отсутствие адсорбированной молекулы. Для определенности рассмотрим адсорбцию акцепторного газа на акцепторных дефектах. Следует учесть четыре возможности: 1) на дефекте нет ни электрона, ни газовой молекулы; 2) дефект заряжен, молекула отсутствует; 3) на дефекте находятся электрон и газовая молекула; 4) на дефекте адсорбирована нейтральная молекула, электрон отсутствует.

Расчет концентраций нейтральных (N^0_A) и заряженных (N_A^-) дефектов, заряженных (N^-) и нейтральных (N^0) адсорбированных молекул проводится при помощи уравнения распределения Гиббса для систем с переменным числом частиц [2]. В результате получаем:

$$N^0_A = N_A\left(1 + e^{\frac{F_s - f_A^-}{kT}} + e^{\frac{F_s + \mu - f^-}{kT}} + e^{\frac{\mu - f^0}{kT}}\right)^{-1}, \qquad (1, а)$$

$$N_A^- = N_A e^{\frac{F_s - f_A^-}{kT}}\left(1 + e^{\frac{F_s - f_A^-}{kT}} + e^{\frac{F_s + \mu - f^-}{kT}} + e^{\frac{\mu - f^0}{kT}}\right)^{-1}, \qquad (1, б)$$

$$N^- = N_A e^{\frac{F_s + \mu - f^-}{kT}}\left(1 + e^{\frac{F_s - f_A^-}{kT}} + e^{\frac{F_s + \mu - f^-}{kT}} + e^{\frac{\mu - f^0}{kT}}\right)^{-1}, \qquad (1, в)$$

$$N^0 = N_A e^{\frac{\mu - f^0}{kT}}\left(1 + e^{\frac{F_s - f_A^-}{kT}} + e^{\frac{F_s + \mu - f^-}{kT}} + e^{\frac{\mu - f^0}{kT}}\right)^{-1}. \qquad (1, г)$$

Здесь N_A — концентрация дефектов, F_s — уровень Ферми на поверхности, μ — химический потенциал газа, f_A^-, f^0, f^- — свободные энергии на один заряженный дефект, на один дефект с нейтральной молекулой и на один дефект с заряженной молекулой соответственно, T — температура в °K. Легко видеть, что особенности адсорбции на дефектах, обсуждаемые ниже, существенны лишь при

$$(F_s - f_A^-) / kT \gg 1. \qquad (2)$$

Исследуем зависимость адсорбционной способности (N) от F_s при заданных μ, T и N_A. Находим, что

$$\frac{dN}{d(F_s/kT)} = \frac{N^0_A N^-}{N_A}\left(1 - e^{\frac{(f^- - f^0) - f_A^-}{kT}}\right). \qquad (3)$$

Отсюда следует, что если величина $(f^- - f^0)$, играющая роль электронного уровня заряженной адсорбированной молекулы [2], меньше f_A^-, то газ ведет себя как нормальный акцепторный газ: $dN / dF_s > 0$. Если же уровень $f^- - f^0$ лежит выше f_A^-, то акцепторный газ будет вести себя как донорный: $dN / dF_s < 0$.

Исследуем теперь заряженные поверхности при хемосорбции на дефектах. Прежде всего отметим, что все особенности заряжения поверхности при наличии неадсорбционных состояний [3] относятся и к данному случаю. Если обозначить заряд на адсорбционных центрах через σ_A,

$$\sigma_A = -(N_A^- + N^-), \qquad (4)$$

то легко показать, что

$$\frac{\partial \sigma_A}{\partial(\mu / kT)} = -\frac{\partial N}{\partial(F_s / kT)}. \qquad (5)$$

Учитывая результат (3), это означает, что если газ ведет себя по отношению к изменениям F_s как акцепторный, $(f^- - f^0) - f_A^- < 0$, то он заряжает поверхность и изменяет работу выхода и электропроводность как акцепторный газ. Наоборот, если $(f^- - f^0) - f_A^- > 0$, т. е. если газ по отношению к изменениям F_s ведет себя как донорный, то он заряжает поверхность и изменяет работу выхода как донорный газ. Отсюда следует интересный вывод: при адсорбции акцепторного газа на акцепторных дефектах возможен случай, когда этот акцепторный газ будет имитировать поведение донорного газа. Это утверждение можно сформулировать и в отрицательной форме: по измерениям потенциала поверхности (работы выхода, электропроводности) невозможно, вообще говоря, установить тип уровней (акцепторные или донорные), образуемых молекулами, адсорбированными на поверхности. Заметим также, что если $F_s - f_A^- > 0$ и $F_s - (f^- - f^0) > 0$, то потенциал поверхности при адсорбции практически меняться не будет.

Имеется ряд сообщений об аномальном изменении работы выхода [4] и электропроводности [5] германия в зависимости от давления кислорода над его поверхностью: начиная с некоторого давления кислорода ($p > 10^{-6}$ *мм* рт. ст.), работа выхода уменьшалась. На основании изложенного выше этот факт можно интерпретировать следующим образом: начиная с некоторого давления, кислород локализуется над или вблизи ранее хемосорбированного кислорода как на дефектах поверхности, причем новый акцепторный уровень расположен выше первоначального.

Исследуем зависимость адсорбционной способности поверхности от концентрации примеси в полупроводнике. Для определенности будем иметь в виду NiO с примесью Li_2O [6]. Хорошо известно, что Li, введенный в NiO, играет роль акцепторной примеси. Возможно, что ионы Li^+ и на поверхности являются акцепторными дефектами. Допустим, что на этих акцепторных дефектах происходит адсорбция акцепторного газа, например кислорода. Если примесь распределяется равномерно по всему кристаллу, концентрация ее на поверхности равна

$$N_A = N_{Av} \cdot d,$$

где N_{Av} — объемная концентрация примеси, d — постоянная решетки. В общем случае N_A — сложная функция N_{Av}. Для простоты допустим, что это линейная функция:

$$N_A = \varkappa N_{Av} \cdot d,$$

где $\varkappa$ — коэффициент, который может быть как больше, так и меньше единицы. Изменение адсорбционной способности с концентрацией примеси характеризуется производной

$$\frac{dN}{dN_{Av}} = \frac{\partial N}{\partial N_A}\frac{dN_A}{dN_{Av}} + \left(\frac{\partial N}{\partial F_s}\right)_{N_A}\frac{dF_s}{dF}\cdot\frac{dF}{dN_{Av}}, \qquad (7)$$

где F — уровень Ферми в объеме полупроводника. В работе [7] показано, что всегда $dF_s / dF \leqslant 1$. Используя это обстоятельство, а также равенства (3), (6) и зависимость F от N_{Av} нетрудно показать, что $dN / dN_{Av} > 1$. Таким образом, при сделанных предположениях с увеличением концентрации легирующей акцепторной примеси адсорбционная способность поверхности должна расти.

Авторы выражают благодарность С. З. Рогинскому, Ф. Ф. Волькенштейну, а также всему семинару Лаборатории катализа института физической химии АН СССР за обсуждение результатов настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Рассматривается адсорбция молекул газа в случае, когда адсорбционными центрами являются дефекты на поверхности полупроводника.
2. В зависимости от взаимного положения энергетических уровней дефекта и адсорбированной молекулы данный газ может вести себя как донорный или акцепторный. Интерпретируются опыты по аномальному изменению работы выхода при адсорбции кислорода на германии.
3. Адсорбционная способность акцепторного газа растет при увеличении концентрации акцепторной легирующей примеси.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Физический факультет
и Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. физ. химии, **27**, 960 (1953).
2. Ш. М. Коган, Ж. физ. химии, **33**, 156 (1959).
3. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский, Ж. физ. химии **33**, № 8 (1959).
4. P. Handler, Semiconductor surface physics, Univ. of Pennsylvania press, 1957, стр. 23.
5. J. A. Dillon, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 53 (1956).
6. Н. П. Кейер и Л. Н. Куцева, Докл. АН СССР, **117**, 259 (1957).
7. Ф. Ф. Волькенштейн и Ш. М. Коган. Сборник докладов на Всесоюзной межвузовской конференции по катализу, МГУ, 1958 (в печати).

В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и В. Е. ЛИМАНОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ N-[β-(4-НИТРОФЕНИЛ)ЭТИЛ]-АНИЛИНА И N[β-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)ЭТИЛ]-АНИЛИНА

В предыдущих работах [1, 2] описаны синтез и спектры отражения соединений, построенных по схеме: *B — K — Q — A — K*,

(I) $O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-NR-C_6H_4-A$ (BK: $O_2N-C_6H_4$; Q: CH_2-CH_2; AK: $NR-C_6H_4-A$)

(II) $O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-CH_2-NR-C_6H_4-A$ (BK: $O_2N-C_6H_3(NO_2)$; Q: CH_2-CH_2; AK: $NR-C_6H_4-A$)

где *BK* — сложная электронофильная хромофорная система (*B* — электронофильный хромофор), *K* — конъюнгированная хромофорная система бензола, *AK* — сложная электронодонорная система (*A* — электронодонорная группа в *p*- или *m*-положениях к NR-группе), *Q* — группа, прерывающая сопряжение, R = H или CH_3. Целью предпринятого исследования является выяснение вопроса, каким образом происходит взаимодействие в растворах в соединениях с отдельными хромофорными системами типа (I) и (II). Результаты исследования сведены в таблице. Исследование показало, что спектры поглощения соединений типа (I) и (II) имеют 4 максимума. Максимумы γ и δ связаны с наличием в системе *BKQAK* компонент *AK* и *BK*, тогда как в длинноволновой ветви максимумы α и β* связаны со взаимодействиями электронодонорной компоненты с электронофильной. Именно эта часть спектра является наиболее интересной для нас. По сравнению с соответствующей суммой экстинкций компонент *BK* и *KA* спектр системы *BKQAK* расположен в более длинноволновой области. Очевидно, в молекуле *BKQAK* существуют какие-то дополнительные факторы, благоприятствующие лучшему взаимодействию систем *AK* и *BK*.

Если предположить, что взаимодействие в растворах в подобных системах происходит междумолекулярным путем, то добавление избытка какой-либо компоненты должно сдвигать кривую спектра поглощения в длинноволновую область. Такой же эффект должен наблюдаться при введении второй электронодонорной группы *A* в *p*-или *m*-положение к NR-группе или при введении нитрогрупп в другое бензольное кольцо. Опыты подтвердили наше предположение. Как видно из таблицы, введение избытка компоненты *AK* сдвигает длинноволновую ветвь кривой спектра в длинноволновую область, как в случае раствора компонент (30), так и в случае системы *BKQAK* (31). При введении второй электронодонорной группы *A* в *p*- или в *m*-положение к NR-группе длинноволновая ветвь спектральной кривой тем дальше смещается в длинноволновую область, чем больше сила вводимой донорной группы. В случае *p*-положения *A* создается более сильная двудонорная контраполяризованная система [3, 4]. Поэтому в этом случае сдвиг кривой в длинноволновую область больше, чем при введении *A* в *m*-положение (синполяризованная система).

Не только при введении второго донора, но и при увеличении электронодонорности системы любым другим способом должно наблюдаться углубление окраски. По степени электронодонорности аминогруппы располагаются в следующем порядке [5]: $NHCOCH_3 < NH_2 < NHCH_3 < NHCH_2CH_3 < N(CH_3)_2 < N(C_2H_5)_2$. При измерении спектров поглощения соединений, в которых водород NH-группы заменен алкилом, было установлено углубление окраски со сдвигом максимумов α и β в длинноволновую область. Такой же эффект наблюдался и при замене $Q = CH_2NR$ на $Q = CH_2CH_2NR$, т. е. при переходе от бензильных соединений к соответствующим фенилэтильным. Это наблюдение ясно подтверждает, что окраска и спектр не могут быть связаны с взаимодействием полярных групп по цепи через группу *Q*. Введение второй нитрогруппы в систему *BK* приводит аналогично к резкому сдвигу максимумов α и β в длинноволновую область.

Вышеизложенные факты ясно указывают на то, что даже в растворах молекул с системами типа (I) и (II) взаимодействие осуществляется главным образом междумолекулярным путем. При изучении влияния концентрации и температуры на спектр мы встретились с фактами, которые для объяснения требуют дополнительных исследований: а) Растворы соединений типа (I) и (II), как и можно было ожидать, не подчиняются закону Бера. Однако при разбавлении, независимо от природы растворителя, наблюдалось всегда увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой части

---

* Эти максимумы α и β выступают в кривых большей частью в виде изгибов (ступеней) в спектральной кривой. Они могли быть определены поэтому лишь приближенно.

Таблица

Номер по пор.	Формула	Положение максимумов λ_{max} в $m\mu$				Смещение λ_{max} при введении донорной или нитрогруппы				Границы поглощения при:			Смещение границ поглощения при:		
		α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$
1	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_5$	540	330	270	250	—	—	—	—	348	410	455	—	—	—
2	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-CH_3$	555	336	270	252	+15	+6	0	+2	352	420	470	+4	+10	+15
3	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	630	350	266	247	+90	+20	−4	−3	360	435	505	+12	+25	+50
4	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OH$	640	360	275	246	+100	+30	+5	−4	360	490	620	+12	+80	+165
5	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_3$	625	355	276	272	+85	+25	+6	+22	370	450	540	+22	+40	+85
6	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NH_2$	660	375	270	255	+120	+45	0	+5	375	520	630	+27	+110	+175
7	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4(OCH_3)$	510	335	270	248	−30	+5	0	−2	350	415	470	+2	+5	+15
8	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4(OH)$	610	340	270	260	+70	+10	0	+10	385	475	600	+37	+65	+145
9	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4(NHCOCH_3)$	600	325	257	230	+60	−5	−13	−20	358	430	520	+10	+20	+65
10	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_4(NH_2)$	620	340	270	257,5	+80	+10	0	+7,5	355	440	535	+7	+30	+80
11	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2-N(CH_3)-C_6H_5$	560	340	270	254	+20	+10	0	+4	380	435	485	+32	+25	+30
12	$O_2N-C_6H_4-CH_2CH_2-N(CH_3)-C_6H_4-OCH_3$	650	350	270	250	+110	+20	0	0	360	448	520	+12	+38	+65
13	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_5$	640	330	275	246	+100	0	+5	−4	380	495	575	+32	+85	+120
14	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-CH_3$	700	345	290	245	+160	+15	+20	−5	400	515	580	+52	+105	+125

Таблица (продолжение)

Номер по пор.	Формула	Положение максимумов λ_{max} в $m\mu$				Смещение λ_{max} при введении донорной или нитрогруппы				Границы поглощения при:			Смещение границ поглощения при:		
		α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$
15	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	720	360	295	245	+180	+30	+25	—5	405	535	630	+57	+125	+175
16	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4-NHCOCH_2$	710	355	290	266	+170	+25	+20	+16	370	535	600	+22	+125	+145
17	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4(OCH_3)$	640	325	275	247	+100	+5	—3	+1	410	495	570	+62	+85	+115
18	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2NH-C_6H_4(NHCOCH_3)$	620	340	270	234	+80	+10	0	—16	380	500	560	+32	+90	+105
19	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2-N(CH_3)-C_6H_5$	640	355	280	252	+100	+25	+10	+2	400	510	570	+52	+100	+115
20	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2CH_2-N(CH_3)-C_6H_4-OCH_3$	730	365	300	247	+190	+35	+30	—3	390	530	620	+42	+120	+165
21	$O_2N-C_6H_4-CH_2NH-C_6H_5$	—	325	270	247	—	—5	0	—3	325	405	—	—23	—5	—
22	$O_2N-C_6H_4-CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	600	345	270	248	+60	+15	0	—2	338	430	495	—10	+20	+40
23	$O_2N-C_6H_4-CH_2-N(CH_3)-C_6H_5$	530	330	270	252	—10	0	0	+2	328	430	480	—20	+20	+25
24	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2NH-C_6H_5$	—	325	280	244	—	—5	+10	—6	320	480	—	—28	+70	—

Таблица (продолжение)

Номер по пор.	Формула	Положение максимумов λ_{max} в $m\mu$				Смещение λ_{max} при введении донорной или нитрогруппы				Границы поглощения при:			Смещение границ поглощения при:		
		α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$	$\lg\varepsilon = 3$	$\lg\varepsilon = 2$	$\lg\varepsilon = 1$
25	$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	—	350	290	240	—	+20	+20	—10	340	505	590	—8	+95	+145
26	$C_6H_5CH_2CH_2NH-C_6H_4-OCH_3$	—	307	—	244	—	—23	—	—6	272 285 330	342	—	—76 —63 —18	—68	—
27	$O_2N-C_6H_4-CH_3$	430	320	274	—	—110	—10	+4	—	322	375	400	—26	—35	—55
28	$C_6H_5-NHCH_3$	—	295	—	244	—	—35	—	—6	270 310	324	330	—78 —38	—86	—125
29	$(O_2N-C_6H_4-CH_3 + CH_3NH-C_6H_5)$	—	330	279	246	—	0	+9	—4	320	375	405	—28	—35	—50
30	$O_2N-C_6H_4-CH_3$ в растворе $CH_3NH-C_6H_5$	—	328	—	—	—	—2	—	—	352	435	500	+4	+25	+45
31	$O_2H-C_6H_4-CH_2CH_2NH-C_6H_5$ в растворе $CH_3NH-C_6H_5$	—	339	—	—	—	+9	—	—	380	450	515	+32	+40	+60

Примечание: 1. Спектры поглощения измерены в спирте при концентрации $c = 10^{-2}$. 2. Ввиду отсутствия резко выраженных максимумов α, β и γ величины могли быть определены из кривых лишь приближенно.

спектральной кривой. б) Учитывая, что измеряемый спектр соединений типа (I) и (II) в растворах связан с равновесным взаимодействием систем (см. (I) и (II)) $AK + BK \rightleftarrows (AK \sim BK)$, можно было ожидать, что при понижении температуры будет наблюдаться увеличение интенсивности поглощения. Действительно, для растворов в толуоле при охлаждении до —70° наблюдалось увеличение величины ε в длинноволновой области. Однако неожиданным образом эффект увеличения величины ε наблюдался также при нагревании до +110° (хотя этот эффект был значительно меньшим, чем при охлаждении до —70°).

ВЫВОДЫ

1. Сдвиг в длинноволновой ветви в сторону больших длин волн и появление ступеней, указывающих на возникновение α- и β-полос при $c = 10^{-2}$, обусловлен в основном междумолекулярным взаимодействием фениламиновой и нитрофенильной систем в соединениях типа (I) и (II). Эта комплексная связь аналогична той, которая возникает при образовании комплекса (анилин + нитробензол) [6]. Было принято, что бензольные ядра полярнопротивоположных систем фениламиновой и нитрофенильной в комплексе располагаются параллельно друг другу (слоистая ассоциация) и что частичная π-связь действует вдоль линий, соединяющих оси функций π-электронных облаков (экзо-ρ-связь) [4].

2. При изучении влияния концентраций и температуры на спектр были сделаны неожиданные наблюдения об увеличении в длинноволновой части спектра величины ε при разбавлении раствора и что увеличение величины ε наблюдается не только при понижении температуры до —70°, но также и при повышении до +110°. Эти наблюдения для объяснения требуют дополнительных исследований. Например, изучения дипольных моментов.

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР
и Московский городской педагогический
институт им. Потемкина

Поступило
23.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Измаильский и В. Е. Лиманов, Ж. Общ. химии, № 8, 2631, и 9 (1959).
2. В. А. Измаильский и В. Е. Лиманов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1500.
3. В. А. Измаильский, Тр. IV Совещания по вопросам анилинокрасочной химии, 1939, Изд. АН СССР, М., (1941), стр. 41.
4. В. А. Измаильский, Тр. VIII Совещания по вопросам анилино-красочной химии, 1947, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 88.
5. W. D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1184 (1946).
6. А. Н. Теренин, Успехи химии, **24**, 156 (1955).
7. Сб. «Некоторые вопросы синтеза и применение красителей» (Н. техн. конференция 1954 г.), ГОНТИ, Л., 1956, стр. 76.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Глубокоуважаемый редактор!

В работе [1] были обнаружены аномальные магнитные свойства нуклеиновых кислот и их комплексов с белками. Оказалось, что нативные нуклеиновые кислоты и, в особенности, нуклеопротеиды дают весьма интенсивные широкие линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), свидетельствующие о наличии в молекулах большого числа неспаренных электронов. В случае обычных парамагнетиков столь интенсивные линии должны соответствовать концентрациям неспаренных электронов 10^{21}—10^{22} на грамм. Асимметрия линий, их ширина, поглощение в нулевом поле и особенности температурной зависимости указывают на то, что имеющиеся неспаренные электроны образуют единую систему сильно взаимодействующих спинов, что до известной степени напоминает свойства ферромагнитных и антиферромагнитных веществ. Наряду с этим были синтезированы полимерные соединения, содержащие азот и полярные группы в цепи сопряжения, тянущейся через всю макромолекулу [2]. Спектры ЭПР таких, не содержащих металлы, полимеров оказались весьма похожими на вышеописанные спектры нуклеиновых кислот [3].

Измерения статической магнитной восприимчивости* показали, что синтезированные соединения характеризуются высокой парамагнитной восприимчивостью, резко падающей при повышении напряженности магнитного поля, т. е. наблюдается эффект насыщения, характерный для ферромагнетиков.

Нам представляется несомненным, что наличие большого облака сильно взаимодействующих неспаренных электронов, объединяющих всю структуру в одно целое, должно приводить к возникновению у этих макромолекулярных соединений высокой каталитической активности, особенно для окислительно-восстановительных процессов и реакций, идущих через свободные радикалы. Предварительные опыты показали, что описанный в работе [2] полиаминхинон действительно является чрезвычайно эффективным неотравляемым гетерогенным катализатором распада перекиси водорода. Мы полагаем, что дальнейшие исследования в этом направлении обнаружат высокую каталитическую активность этого и подобных ему веществ для большого числа химических процессов. Одновременно мы полагаем, что именно наличие взаимодействия неспаренных электронов в цепи полимерного комплекса белков и нуклеиновых кислот обусловливает их высокую биохимическую активность.

А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд и Н. Н. Семенов

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон и Шэн Пей-гень, Докл. АН СССР **124**, 1144 (1959).
2. А. А. Берлин и Н. Г. Матвеева, Высокомолекулярные соединения (в печати).
3. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева и А. Э. Калманзон, Высокомолекулярные соединения (в печати).

* Предварительные измерения статической магнитной восприимчивости нуклеиновых кислот и искусственных полимеров были любезно проведены В. И. Беловой в Институте общей и неорганической химии АН СССР и А. А. Слинкиным в Институте органической химии АН СССР.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЦЕТИЛЕНА С АМИНАМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее [1] нами отмечалось, что моноэтаноламин взаимодействует с диацетиленом как по гидроксильной, так и по аминогруппе в отсутствие катализатора при комнатной температуре. В настоящем письме сообщаем о присоединении аминов и диаминов к диацетилену, в результате которого с хорошим выходом получаются разнообразные азотсодержащие непредельные соединения. Литературные данные ограничиваются одним патентом [2], в котором сообщается о получении N, N-диэтил-1-бутен-3-иниламина на основе диацетилена в присутствии катализатора при 45°. Нами показано, что реакция аминов и диаминов с диацетиленом протекает экзотермично без катализатора. Направление реакции определялось природой исходного амина. Первичные амины взаимодействуют с диацетиленом с образованием N-алкилдиамино-1,4 (1,3)-бутадиенов-1,3 (выход 80%) $RNHCH = CH - CH = CHNHR$ ($R = n\text{-}C_4H_9$; $n\text{-}C_5H_{11}$; $i\text{-}C_5H_{11}$). Вторичные амины образуют в аналогичных условиях преимущественно N, N-диалкиламино-1-бутен-1-ины-3 (выход 60%): $HC \equiv C - CH = CHNR_2$ ($R = C_2H_5$; $n\text{-}C_4H_9$; $n\text{-}C_5H_{11}$), которые присоединяют амины при кипячении в вакууме, образуя соответствующие 1,4-диаминобутадиены-1,3. Реакция диацетилена с диаминами, вследствие наличия в них нескольких реакционных центров, протекает с образованием продуктов различного строения в зависимости от условий реакции. Например, в избытке этилендиамина при 20—30° присоединяется одна молекула его к молекуле диацетилена. Строение полученных соединений доказано гидролизом, диеновым синтезом и спектроскопически.

М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 794.
2. W. Franke, W. Thiele, Герм. пат. 844,155.52; Chem. Abstrs. 48, 6460 (1954).

ПЕРЕГРУППИРОВКА СВОБОДНОГО ПРОПИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Мы нашли, что свободный пропильный радикал, образующийся при термическом разложении н. перекиси бутирила в CCl_4, способен к перегруппировке с изменением углеродного скелета:

$$CH_3 - CH_2 - \overset{*}{C}H_2\bullet \rightarrow \bullet CH_2 - \overset{*}{C}_2H - CH_3$$

Перекись н. бутирила (1,0 *моль/л*), меченная C^{14} по α-углеродному атому, разлагалась в кипящем CCl_4. Образовавшийся хлористый пропил (18% от теор.) гидролизовался (10%-ным водным раствором K_2CO_3 при 140°) до пропилового спирта; последний окислялся перманганатом калия в пропионовую кислоту. Пропионовая кислота окислялась бихроматом калия до уксусной кислоты.

$$(CH_3 - CH_2 - \overset{*}{C}H_2 - COO)_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl + CO_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl \xrightarrow{K_2CO_3,\ H_2O} CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow{KMnO_4}$$

$$\rightarrow CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3 - \overset{*}{C}\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + \overset{*}{C}O_2$$

Основное количество C^{14} ($96 \pm 0{,}4\%$) оказалось в CO_2, однако уксусная кислота также

содержала $C^{14}(4\pm0{,}4\%)$. Заведомыми опытами установлено, что на стадии гидролиза хлористого пропила перегруппировка не происходит.

Таким образом, мы впервые констатируем факт скелетной перегруппировки простого алкильного радикала в растворе.

О. А. Реутов и Т. Н. Шаткина

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
и Академия медицинских наук СССР

Поступило
15.VI.1959

СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Глубокоуважаемый редактор!

Используя полученные нами ртутноорганические антиподы [1], мы на простейшем примере соединения, содержащего единственный асимметрический, связанный с ртутью, атом углерода в молекуле, установили, что реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода типа

$$(R_1R_2R_3\overset{*}{C})_2Hg - \begin{cases} \xrightarrow{HgX_2} 2R_1R_2R_3C - HgX \\ \xrightarrow[HX]{} R_1R_2R_3C - HgX + R_1R_2R_3CH \end{cases}$$

протекают с сохранением стереохимической конфигурации.

Антипод 5-броммеркур-2-метилгексана с $[\alpha]_D^{18} - 36°\pm1{,}1°$ обрабатывался эквивалентом магнийорганического соединения, полученного из рацемического 5-бром-2 метилгексана. Образующееся симметричное ртутноорганическое соединение как при действии бромной ртути, так и при действии бромистого водорода превращается в один и тот же 5-броммеркур-2-метилгексан с $[\alpha]_D^{18} - 18\pm1{,}1°$.

$$\underset{-36\pm1{,}1°}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2\overset{*}{C}H(HgBr)CH_3} \xrightarrow{(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(MgBr)CH_3}$$

$$\rightarrow \left[(CH_3)_2CHCH_2CH_2\underset{|}{C}HCH_3\right]_2 Hg \xrightarrow[HBr]{HgBr_2\ \text{или}} \underset{-18\pm1{,}1°}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(HgBr)CH_3}$$

О. А. Реутов и Э. В. Углова

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступило
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов и Э. В. Углова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 757.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 9

ХРОНИКА

ЗАСЕДАНИЕ, ПОСВЯЩЕННОЕ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ С. А. АРРЕНИУСА

Академия наук СССР, Отделение химических наук, Институт электрохимии, Институт физической химии, Институт истории естествознания и техники, Общество советско-шведских культурных связей 21 мая организовали заседание, посвященное 100-летию со дня рождения выдающегося шведского ученого Сванте Августа Аррениуса. Со вступительным словом выступил акад. Н. Н. Семенов, который сказал: «Сванте Аррениус относится к плеяде тех великих ученых, которые в конце прошлого и начале этого века заложили основы современной науки. Такие ученые, являясь гордостью народа, их породившего, одновременно принадлежат всему человечеству. Культурная связь наших народов, так полно расцветшая за последние годы, имеет глубокие исторические корни в далеком прошлом. Передовые русские люди всегда интересовались шведской наукой и литературой.

Имя Аррениуса связано с созданием теории электролитической диссоциации и с введением понятия энергии активации в учение о химических реакциях. В свое время это были подлинно революционные идеи, внедрение которых в науку позволило уяснить ряд областей ранее непонятных, осветить и открыть некоторые новые области. Все значение учения Аррениуса о простых моно- и бимолекулярных реакциях и специфических для них энергий активаци и по сей день являются основой химической кинетики.

За создание основных новых идей, положивших начало изумительному прогрессу науки, мы благодарны таким великим ученым, как Менделеев, Бутлеров, Павлов, Эпштейн, Кюри, Томсон, Резерфорд, Бор, Аррениус, Вант Гофф, Больцман, Гельмгольц, Гиббс, Лангмюр и др. В настоящее время темпы развития науки и техники приобрели невиданные масштабы, это создает реальную научно-техническую базу для осуществления всеобщего материального обеспечения. Эта глубоко гуманистическая функция науки вдохновляет ученых.

Наш народ во главе с ЦК КПСС трудится над созданием всеобщего благополучия и максимального удовлетворения всех материальных и духовных потребностей. Мы хотели бы вступить в соревнование с народами других стран за увеличение благосостояния на основе овладения силами природы. Основным препятствием является угроза войны, угроза применения завоеваний науки не на благо, а во зло людей. Советские люди глубоко уважают и ценят мирную политику нейтралитета, проводимую родиной Сванте Аррениуса — Швецией, шведским народом и его правительством».

С докладом «Сванте Аррениус и современная электрохимия» выступил акад. А. Н. Фрумкин, который остановился на теории электролитической диссоциации как основе для понимания всего поведения растворов, на необходимости учета роли растворителя для объяснения существования разбавленных растворов электролитов и на роли физических и химических факторов в процессе растворения электролитов. А. Н. Фрумкин сказал, что во времена Аррениуса в центре внимания ученых было изучение разбавленных растворов, позже — изучение кристаллической решетки твердого тела, ее строения и дефектов. В настоящее время главное внимание уделяется высокомолекулярным соединениям — белкам, однако для понимания поведения белков в живых организмах необходимы знания их взаимодействия с электролитами.

В докладе доктора хим. наук Ю. И. Соловьева были приведены основные моменты из жизни и научной деятельности С. Аррениуса. Докладчиком была изложена биография ученого и его выдающиеся исследования, приведшие к созданию теории электролитической диссоциации и учения об энергии активации, а также к разработке ряда актуальных проблем астрофизики, космогонии и биохимии. На основе новых архивных материалов, полученных Ю. И. Соловьевым из Стокгольма из архива С. Аррениуса, была показана тесная научная связь С. Аррениуса с русскими учеными (И. А. Каблуковым, В. А. Кистяковским, П. Н. Лебедевым, П. П. Лазаревым и многими другими). В докладе была обрисована обаятельная личность С. Аррениуса — не только крупного ученого, но и замечательного человека и гражданина.

ОТ КОМИССИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР*

Комиссия по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР отмечает, что в публикуемых различными авторами результатах измерения тепловых величин (имеются в виду как оригинальные экспериментальные работы, так и различного рода таблицы, эмпирические соотношения и другие материалы, использующие литературные данные) нет согласованности в отношении единиц измерения. В подавляющем большинстве случаев авторы выражают результаты своих работ в калориях, однако далеко не всегда указывают при этом, какая калория является единицей измерения и каково ее соотношение с абсолютным джоулем.

Причиной такой несогласованности является, по-видимому, то, что параллельно с приказом № 56 Комитета по делам мер и измерительных приборов от 13.IV.1948 г., устанавливающим, что единицей измерения любого вида энергии должен являться абсолютный джоуль, продолжал еще свое действие ОСТ/ВКС6259, стандартизирующий двадцатиградусную калорию, как единицу измерения тепловых величин в СССР. Последний ОСТ был отменен только в 1957 г. в связи со введением ГОСТ'а 8550—57. ГОСТ 8550—57 устанавливает, что основной единицей измерения тепловых величин должен являться абсолютный джоуль, и оставляет калорию лишь как внесистемную единицу. Определением калории является только ее соотношение с абсолютным джоулем. Указанная выше несогласованность в единицах измерения вносит большие неудобства при сравнении данных различных авторов и является причиной многих недоразумений.

Для устранения этой несогласованности и унификации единиц Комиссия рекомендует всем авторам в публикациях руководствоваться следующими положениями. Единицей измерения во всех публикуемых результатах должен являться абсолютный джоуль. Допускается выражение результатов работ в калориях, но с непременным указанием в каждой публикации, какое соотношение калории и абс. джоуля принято в данной работе. Что касается соотношения калории и абс. джоуля, Комиссия считает, что в зависимости от характера и цели измерений в качестве соотношения калории и абс. джоуля может быть использована одна из двух величин: а) 1 *кал* = 4,1868 абс. дж., принятая ГОСТ'ом 8550—57 и совпадающая с принятой как «международная калория» для таблиц свойств пара 5-й Международной конференцией по свойствам воды и пара (Лондон, 1956 г.); б) 1 *кал* = 4,1840 абс. дж., являющаяся пересчетом на абсолютные джоули принятого в 1934 г. постоянной термохимической комиссией соотношения 1 *кал* = 4,1833 инт. джоуля. Соотношение 1 *кал* = 4,1840 абс. джоуля имеет в настоящее время очень широкое распространение во многих странах мира для выражения результатов работ по термохимии и химической термодинамике.

Комиссия должна отметить, что поскольку основная единица измерения — абс. джоуль точно установлена, выбор того или иного коэффициента для соотношения внесистемной единицы — (калории) и основной единицы — (абс. джоуля) уже не имеет принципиального значения и должен обосновываться лишь соображениями практического удобства. С этой точки зрения второе соотношение (1 *кал* = 4,1840 абс. джоуля) предпочтительнее для выражения результатов работ по химической термодинамике по следующим соображениям: а) В очень большом числе опубликованных работ, монографий, справочников и других материалов это соотношение уже использовано, причем иногда без четких указаний на это. б) При использовании соотношения 1 *кал* = = 4,1840 абс. дж., полученные данные сопоставимы с данными подавляющего большинства зарубежных работ без пересчета.

---

* Принято на заседании Комиссии по химической термодинамике 20.IV.1959 г.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поля в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке; объем «Кратких сообщений» — 5 стр. на машинке; объем «Писем редактору» — 1 стр. (1800 знаков).

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках например: [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, издательством, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например: фиг. 2.

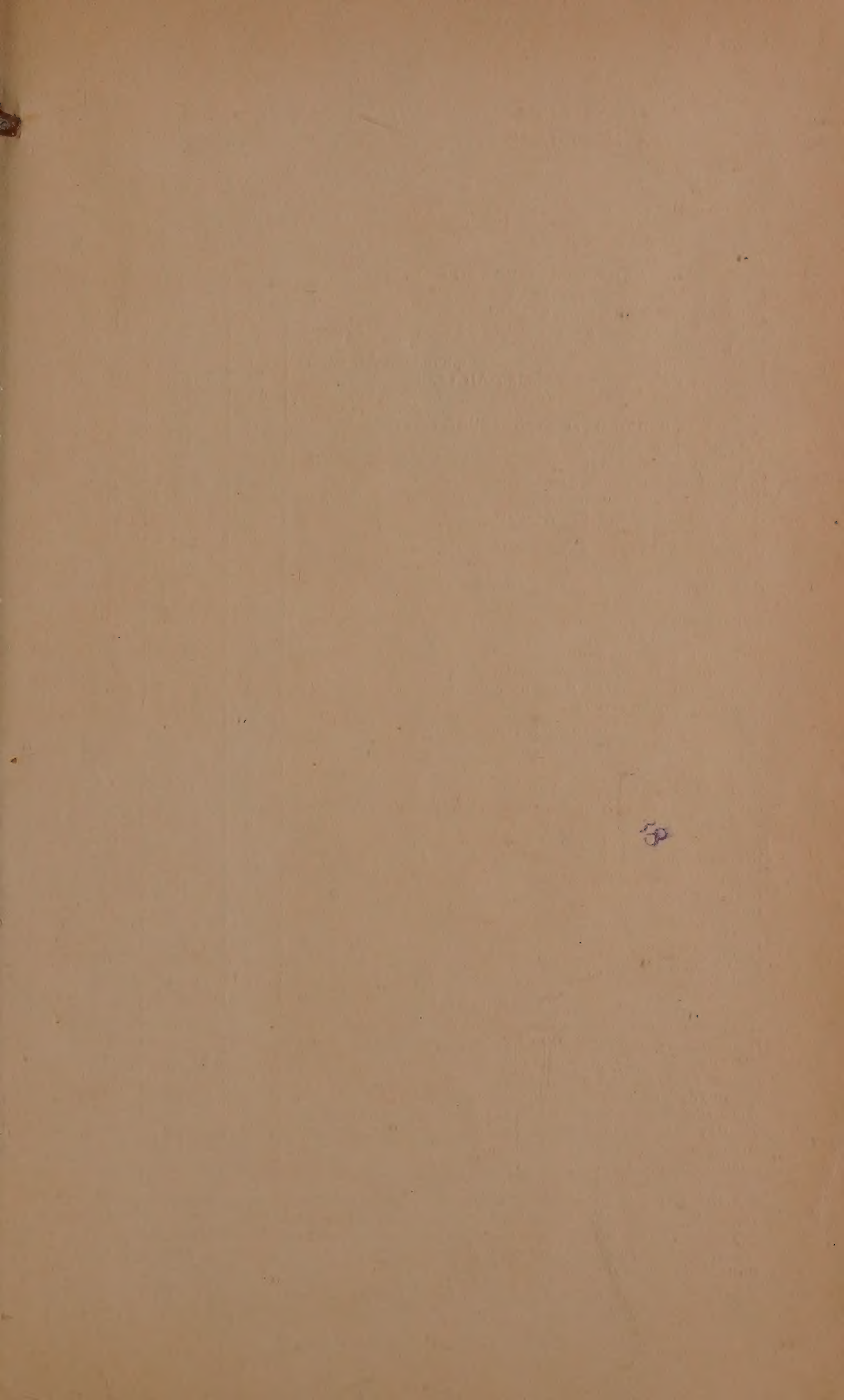
10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.



Цена 15 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	272—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»

